[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 67/00
B01D 69/12 B01D 71/36
B01D 71/32 C08J 5/22

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98804709.8

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1159091C

[22] 申请日 1998.4.28 [21] 申请号 98804709.8
[30] 优先权
[32] 1997. 5.10 [33] US [31] 08/847,091
[86] 国际申请 PCT/US1998/008480 1998.4.28
[87] 国际公布 WO1998/051403 英 1998.11.19
[85] 进入国家阶段日期 1999.11.1
[71] 专利权人 迈克里斯公司
地址 美国马萨诸塞州
[72] 发明人 威尔逊·莫亚
审查员 刘天佐

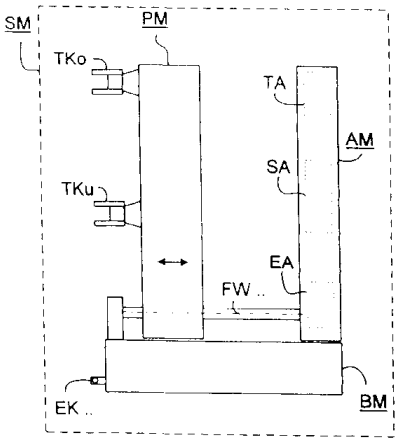
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 6 页

[54] 发明名称 用全氟化碳共聚物制备表面改性的多孔膜的方法

[57] 摘要

本发明提供了制备含有其表面完全由全氟化碳共聚物组合物进行改性的多孔膜的多孔膜制品的方法。多孔膜基质与含有全氟化碳共聚物组合物的溶液接触使组合物结合在基质表面上。对基质施加一个机械力以除去多余的全氟化碳共聚物组合物，然后进行热处理。



ISSN1008-4274

1、一种含有薄的多孔聚合基质的非脱湿的多孔薄膜制品的制备方法，所述薄的多孔聚合基质整个外表面沉积有含有亲水性官能团的全氟化碳共聚物组合物，所述的全氟化碳共聚物组合物不溶于已溶解了未结合的全氟化碳共聚物组合物的溶剂或稀释剂，并且其中所述多孔膜制品具有与多孔聚合基质相同的渗透能力，该方法包括：

(a) 使含有全氟化碳共聚物组合物的溶液与厚度为 5 微米～250 微米和孔径为 0.01 微米～10 微米的所述聚合基质接触，使全氟化碳共聚物组合物沉积并结合于所述聚合基质上，

(b) 对步骤（a）具有结合的及未结合的全氟化碳共聚物组合物的聚合基质施加一个机械力以从所述聚合基质上选择性脱除过量的全氟化碳共聚物组合物，同时避免结合的全氟化碳共聚物组合物从所述聚合基质中损失掉，

(c) 对其表面上结合了所述的全氟化碳共聚物组合物的聚合基质进行热处理，以及

(d) 回收利用所述的其整个外表面沉积有全氟化碳共聚物组合物的非脱湿的多孔薄聚合基质。

2、根据权利要求 1 的方法，其中由步骤（b）中所得聚合基质在进行所述热处理步骤之前，先与未结合的全氟化碳共聚物组合物的溶剂，稀释剂或分散剂接触。

3、根据权利要求 1 或 2 任何一项的方法，其中所述的聚合基质为含氟聚合物。

4、根据权利要求 3 的方法，其中所述的含氟聚合物为聚四氟乙烯。

5、根据权利要求 3 的方法，其中所述的含氟聚合物为全氟烷氧聚合物。

6、根据权利要求 3 的方法，其中所述的含氟聚合物为氟化乙烯－丙烯共聚物。

7、根据权利要求 1、2、4、5 或 6 任何一项的方法，其中所述的全氟碳共聚物组合物至少含有一种下列基团：（SO_2F）、（SO_3M）、（SO_3R）、（SO_2NR_2）、（COF）、（CO_2M）、（CO_2R）或（$CONR_2$），其中 M 为 H、碱金属、碱土金属或 NR_4，且每个 R 分别为烷基或芳基、取代烷基或取代芳基。

8、根据权利要求 3 的方法，其中所述的全氟碳共聚物组合物至少含有一种下列基团：（SO_2F）、（SO_3M）、（SO_3R）、（SO_2NR_2）、（COF）、（CO_2M）、（CO_2R）或（$CONR_2$），其中 M 为 H、碱金属、碱土金属或 NR_4，且每个 R 分别为烷基或芳基、取代烷基或取代芳基。

9、根据权利要求 1，2，4，5 或 6 任何一项的方法，其中所述的溶液为全氟化碳共聚物组合物的低级醇溶液。

10、根据权利要求 3 的方法，其中所述的溶液为全氟化碳共聚物组合物的低级醇溶液。

用全氟化碳共聚物制备表面改性的多孔膜的方法

发明背景

发明领域

本发明涉及一种用全氟化碳共聚物组合物进行表面改性的多孔薄膜和涉及制备该薄膜的方法。

背景技术

多孔膜过滤器广泛应用于不同环境中分离流体中的物质。膜由固体聚合基质制成，且具有高精度控制、可测量的孔隙度、孔径和厚度。在应用中膜过滤器通常结合在一种装置如萃取柱体中，然后此装置适于插入流体中，以从气体、液体中有效分离颗粒、微生物或溶质。

为达到有效分离目的，膜过滤器必须耐受所滤过的流体以保持其强度、孔隙度、化学稳定性和洁净度。例如，在微电路生产中，膜过滤器广泛用于净化不同工作流体，以防止污染物引起电路损伤。流体过滤或净化通常是在膜上游侧形成一个比下游侧压力更高的区域，使工作流体在压力差下通过膜来实现的。这样，以这种方式过滤的液体在通过膜过滤器时经历一个压力下降。这一压力差也导致上游侧液体比下游侧溶解有更多的气体。这是因为气体如空气在高压下在液体中具有比低压下更高的溶解度。当液体从膜过滤器上游侧滤到下游侧时，溶解的气体从膜中的溶液溢出，导致流体脱气。只要液体含有溶解气体且存在一个气体从液体溢出的驱动力，液体的脱气在无压力差下也能自动发生，例如膜表面有气囊（gas pocket）能形成和生长的成核点。典型用于半导体和微电子装置的脱气流体通常包括高纯水、臭氧水、有机溶剂如乙醇以及其它通常具有显著化学活性的流体，如浓酸和含水酸或可能含有一种氧化剂的碱。这些具有化学活性的液体要求使用

化学惰性的过滤器以防止膜降解。导致膜组合物化学破坏的膜降解通常产生可萃取物质，这种物质在使用时从过滤器中释放出来有损所滤液体的纯度、完整性和洁净度。由含氟聚合物如聚四氟乙烯制备的碳氟化合物基过滤器通常应用于这些领域。众所周知含氟聚合物具有惰性或极好的耐腐蚀性。含氟聚合物的一个缺点是它们是疏水性的，因此由此类聚合物制得的膜很难被具有比膜表面能更大表面张力的含水液体或其他液体润湿。在利用疏水性膜过滤器对脱气液体过滤时经常遇到的另一个问题是过滤过程中，膜为溶解的气体在压力差的驱动下从液体中溢出提供了成核点。从溶液中溢出的气体在包括内部孔表面和外部或几何表面的疏水性膜表面的成核部位处，形成粘附于膜上的气囊。由于持续脱气使气囊长大，因此它们开始置换滤膜中孔内的液体，最终引起膜的有效过滤面积的减少。因为膜上被流体湿润或充满流体的部分逐渐转变为不被流体湿润或充满气体的部分，因此这一现象通常被称作膜过滤器的脱湿（dewetting）。当湿润的膜，例如被水溶液湿润的疏水性膜暴露在气体如空气中，膜的脱湿也能自动发生。已经发现，当用聚四氟乙烯之类的含氟聚合物制成的氟碳化合物基膜时，这一脱湿现象更为频繁和显著。也已发现在 0.2 微米或更小的小孔径膜中，脱湿速率比大孔径膜更大。在过滤过程中，过滤装置中膜脱湿引起可用作过滤的有效膜面积的下降导致过滤器总过滤效率的降低。这个效率的降低表现为在给定压力差下通过过滤器的液体流速降低或在给定流速下压力差的增大。因此，由于膜过滤器随时间逐渐脱湿，用户不能在单位时间内净化或过滤与新的且完全湿润的过滤器相同体积的工作流体。这一过滤过程总处理能力的降低导致用户净化单位体积的工作流体的时间和成本的增加。面对生产能力的下降，用户在工作中经常需要安装新的过滤器且抛弃已脱湿的过滤器。由于脱湿而不是过滤器容污能力的耗尽引起的过滤器过早更换，导致计划外的停工时间，增加了用户的总成本。选择性地，用户可以通过调整过滤系统其他因素，例如增加泵输送流体的速度、增加膜两侧压降以保持恒定的

流速来补偿效率的降低。这一调整也转化为用户更高的操作成本，且增加了由于工作压力的增大而导致体系中其他部件发生故障以及工作流体溢出的可能性。用户为避免由于脱湿而导致的过滤器过早更换的另一选择是处理过滤器使膜重新湿润。由于过滤装置必须从过滤系统中拆除导致计划外的停工时间，所以这一过程耗费时间，且可能经常导致来源于重新湿润过程中的污染物被引入到通过过滤器的工作流体中。典型地，可以采用一个低表面张力的重新湿润剂，包括醇类如异丙醇，这些醇类是可能导致安全问题的易燃液体。在过滤系统重新开动之前，最终用户首先用醇重新湿润已脱湿的过滤器，然后用水淋洗，再用工作流体淋洗。尽管膜制造者可能具有装卸和处理脱湿过滤器的专门知识，最终用户可能没有能力也不希望从事这样额外且昂贵的处理步骤。

所有膜的特征在于具有与膜粒子截留特性直接相关联的公称孔径。孔径与通过膜的流速成正比，而粒子截留率与其成反比。人们都希望同时使粒子截留率和流速达最大，而不希望显著地增加其中之一而使另一因素显著下降。

Benezra 等人的美国专利 4470859 公开了由诸如聚四氟乙烯的氟碳化合物形成的微孔基质的表面的方法，这种方法通过从全氟化碳共聚物溶液中在膜表面涂上一层该共聚物以使膜表面更易被水湿润。将这种全氟化碳共聚物在高温下溶于一种溶剂中。然后把膜浸泡于该溶液中，然后一同放入真空室中。真空室内的压力降低至大约 150 毫米汞柱（绝对压力）以除去过滤器中的空气。然后真空室内压力迅速恢复到常压，Benezra 等在专利中描述，重复这一涂覆过程以确保溶液完全渗入膜中的孔内。通过这种方式，膜的表面和膜内孔隙的内壁被涂上了全氟化碳共聚物。紧随着该涂覆过程之后，溶剂通过加热和抽真空而蒸发掉，或者已溶解的全氟化碳共聚物被一种它不能溶于其中的物质加以沉淀。所用形成溶液的溶剂包括卤化碳油、全氟辛酸、十氟联苯、N—丁基乙酰胺、N,N—二甲基乙酰胺。Benezra 等教导，膜表面

改性以后，要避免使用含有膜表面改性共聚物的溶剂的流体。Benezra 等还指出应当避免聚合物的醇溶液。

美国专利 4433082 和 4453991 公开了一种如四氟乙烯与全氟(4,7—二噁—5—甲基—8—壬烯酸)甲酯或全氟(3,6—二噁—4—甲基—7—辛烯磺酰氟)的共聚物的全氟离子交换聚合物溶液的制备方法，所用溶剂与上述涂覆方法所用溶剂相比具有低的毒性。全氟离子交换聚合物在高温高压下溶入如异丙醇的醇类溶剂中。所得溶液已公开用于制造和修复氯化钠水溶液电解薄膜和非孔膜，用于涂覆不同化学反应的催化剂载体之类的物质，用于涂覆多孔隔膜使之转变成非孔制品以及用于回收用过的具有磺酸基和磺酸官能团的全氟聚合物以重新利用。如这些专利所公开的，在电解过程中，来源于被涂覆薄膜的可萃取物不是显著考虑的问题，且改性薄膜的孔隙度并不重要。

美国专利 4348310 也公开了含磺酰氟的有机氟聚合物溶液。其所用的溶剂是完全卤化的饱和烃，优选具有至少一个端基磺酰氟极性基团。该专利公开了用作修复含氟高分子制成的膜中的空洞以及用于制备离子交换薄膜、渗析膜、超滤和微量过滤膜的溶液。这些溶液另一公开的应用是涂覆电化学电池的多孔隔膜，其方法是将隔膜浸泡在溶液继而蒸发掉卤化溶剂，然后水解被涂覆后的隔膜使磺酰氟基团转化为酸或盐的形式。

Mallouk 等人的美国专利 4902308 也公开了一种用含全氟阳离子交换聚合物在该聚合物溶液中对多孔扩张聚四氟乙烯膜进行表面改性的方法。Mallouk 等人也教示，表面改性膜应避免与含有聚合物的溶剂的流体接触。

美国专利 4259226 和 4327010 公开了一种用含有羧酸盐基团的氟化聚合物对多孔膜表面改性的方法。关于控制膜的可萃取物或控制改性组合物结合到膜表面的方法没有公开。

美国专利 5183545 和 5094895 公开了一种由多孔、多层扩张的聚四氟乙烯基质制备的且用全氟离子交换聚合物组合物对其进行表面改

性的多层、复合多孔隔膜。该改性聚合物组合物可能含有表面活性剂以及可能含有过量改性组合物，二者均是不希望有的可萃取物的来源。另外，这些专利公开了厚度超过 0.25mm，优选在约 0.76mm 和约 5.0mm 之间的聚氟碳隔膜用全氟离子交换聚合物进行表面涂覆的方法。当使用当量大于 1000 的全氟离子交换聚合物涂层时，薄的膜基质被特别排除。

因此，人们希望提供具有改善其湿润性的改性表面的多孔薄膜。另外，人们希望提供耐化学腐蚀的膜，例如由含氟聚合物形成的多孔膜。而且希望提供一种在过滤脱气流体时在膜表面不促进气体成核因而在使用时不会脱湿的膜。业希望提供一种与未改性膜相比，具有改进的粒子截留特征，且对所得膜的流量特征没有显著不利影响的膜，特别是小孔径膜。

发明概述

本发明提供了一种制备其表面包括内部孔表面和外部、几何表面完全由沉积且结合的全氟化碳共聚物组合物改性的多孔聚合物薄膜基质的方法。全氟共聚物组合物以一种结合在聚合基质表面上的方式沉积。全氟化碳共聚物组合物溶液通过将基质在浸泡其中或在压力下使溶液穿过基质或侵入膜孔中等方式与聚合物薄膜基质接触。此处，溶液是指包含在溶剂、稀释剂或分散介质中完全溶解和/或部分溶解的全氟化碳共聚物组合物的液体组合物。这些溶液包括未溶解的全氟化碳共聚物组合物在分散介质中的悬浮液。该溶液包括全氟化碳共聚物组合物的溶剂、稀释剂或分散介质的液体组合物，它们或者完全湿润膜基质，或者不完全湿润膜基质，但膜已预湿润以使溶液能进入膜孔或溶液能渗入膜孔。要求溶液完全进入膜孔，然后对表面改性膜基质施加一个机械作用力以选择性除去过量未结合的全氟化碳共聚物组合物且将其散布于基质表面。

在另一实施方案中，额外一步骤是将已经机械力作用的表面与溶

剂、稀释剂或分散剂接触，通过溶剂化或稀释选择性地除去未结合的全氟化碳共聚物组合物，同时避免结合于膜基质的全氟化碳共聚物组合物的损失。然后将所得表面改性膜干燥、热处理以改进基质和结合的全氟化碳共聚物组合物之间的结合强度。

热处理后的表面改性膜，其表面完全由包含有结合的全氟化碳共聚物组合物的组合物改性，令人惊奇的是该组合物在已溶解了和/或稀释了未结合的全氟化碳共聚物组合物的溶剂或稀释剂中基本上是不溶的。此处所用的短语“完全改性”表示表面改性程度为当膜与一个脱气流体接触没有检测到膜的脱湿，以及当表面被亚甲基蓝染料染色时没有检测到未染色部分。这样，过量或没结合的全氟化碳共聚物组合物可以在没有对改性膜表面产生不利影响的情况下，选择性地从改性膜上除掉。此外，既然未结合的全氟化碳共聚物组合物已从膜上除掉，它就不再是在流体通过表面改性膜时能释放的可萃取物的可能来源。因此，热处理过的表面改性膜实质上不再含有可萃取物，即使使用的是已溶解了未结合的含氟碳共聚物组合物的溶剂或稀释剂。

另外，表面改性组合物以如此的用量和浓度以不致于使多孔膜基质实际上发生堵塞，是否堵塞是通过在过滤净化水过程中测量膜两侧压降的增加来决定。通过测量压降，本发明中的被改性的多孔膜制品和未改性的多孔膜基质具有基本上相同的渗透能力。也就是说，未改性的多孔膜基质两侧的压降和本发明中改性过的多孔膜基质相比，压降的增加幅度不超过 25%。优选地，和未改性的多孔膜基质相比这一压降没有超过 15%，最优选不超过 10%。

本发明的改性膜实际上在保持和未改性基质相同的流量特征的同时，能够具有和更小孔径的未改性膜相同的粒子截留性质。并且，由于本发明中的膜的表面改性的组合物是由全氟化碳共聚物组合物制成，改性后的表面也具有高度的耐化学侵蚀性。另外，当过滤一种脱气流体时，全氟化碳共聚物并不促进气体在膜表面成核。因此，当过滤一种脱气流体时，本发明膜的有效寿命比未改性膜有效寿命长得多，因为未改性膜在过滤一种脱气流体时能促进气体成核而导致膜的脱湿。

附图的简要说明：

图 1 是实施例 10 的标准脱湿测试结果图。

图 2 是实施例 11 的标准 SC2 排液测试的 P/Q 对排液次数图。

图 3 是实施例 14 的未染色的对照膜的图示（4.3×）。

图 4 是实施例 14 的染色的对照膜的图示(4.3×)。

图 5 是实施例 15 未预先湿润的沉淀涂覆的染色对照膜的图示(4.3×)。

图 6 是实施例 15 预先湿润的沉淀涂覆的染色膜的图(4.3×)。

图 7 是实施例 14 的未预先湿润的沉淀涂覆的染色膜图(4.3×)。

图 8 是实施例 14 的预先湿润的沉淀涂覆的染色膜图(4.3×)。

图 9 是本发明实施例 16 中的方法制得的表面改性膜染色图(4.3×)。

图 10 是本发明实施例 17 中的方法制得的表面改性膜染色图(4.3×)。

具体实施方案的描述

本发明的膜的表面改性组合物包含通常被认为是全氟化碳共聚物的结合于膜基质上的聚合物组合物，例如 E.I. Dupont de Nemours and Company, Inc.上市商品，名叫 NAFION® 或是 Asahi Glass 有限公司名称为 FLEMION™ 的商品。

这类含氟碳共聚物通常是至少两种单体的共聚物，一种单体选自含氟的单体组成的组，如氟乙烯、六氟丙烯、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、全氟烷基乙烯基醚、四氟乙烯和它们的混合物。

第二单体选自含官能团的含氟单体，这些官能团本身是或可以转化为(SO_2F)、(SO_3M)、(SO_3R)、(SO_2NR_2)、(COF)、(CO_2M)、(CO_2R)或($CONR_2$)基团。此处 M 为 H，碱金属，碱土金属或 NR_4，且每个 R 分别代表 H、烷基或芳基如 CH_3、C_2H_5 或 C_6H_5，有时也可以含有其它官能团，如羟基、胺基、醚基或羰基，或可形成取代烷基或取代芳基的类似物。这些第二单体实例一般能用分子式 CF_2=CFR_f-X 表示，分子通式中 R_f 是线性或支化的双官能团全氟化基团，该自由基包含 1~8 个碳原子，采取任何适当或常规的构型排列，这些构型包括那些含有醚键

的构型，并且 R_f 以及连接在直接通过 C-C 键或优选通过醚键连接的乙烯自由基 $CF_2=CF$ 上。通式中 X 是或能够转化为(SO_2F)、(SO_3M)、(SO_3R)、(SO_2NR_2)、(COF)、(CO_2M)、(CO_2R)或 $(CONR_2)$的官能团，此处 M 为 H、碱金属、碱土金属或 NR_4，每个 R 分别代表 H、烷基或芳基如 CH_3、C_2H_5 或 C_6H_5，或取代烷基或取代芳基。分子通式的一个限制是通常需要在-X 基的邻位碳原子上至少有一个氟原子存在。

在此引为参考的美国专利 3282875、3041317、3560568、3718627 公开了通常所说的含有能转化为磺酰基离子交换基团的含磺酰氟官能团的第二单体，在此引为参考的美国专利 3041317、2393967、2559752、2593583 公开了全氟化碳共聚物的制备方法。这些含氟碳共聚物通常有能转化为（SO_3M）的磺酰氟（SO_2F）侧基官能团。在本发明的一个实施方案中，表面改性组合物含有可以转化为羰基离子交换基团的侧基羰基官能团。

具有侧基羰基离子交换官能团的全氟化碳共聚物可按任何常规方法，例如按照在此引为参考的美国专利 4151052 或日本专利申请 52（1977）38486 的方法或者按照在此引作为参考的美国专利 4151051 所公开的从一个含磺酰基单体转化的含羰基官能团的单体聚合得到。含有碳酰氟（COF）的单体列举如下：

$CF_2=CFOCF_2CF_2COF$，

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2CF_2COF$，

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2COF$，

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}COF$，

$CF_2=CFCF_2CF_2COF$ 和 $CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_2}{\underset{|}{CF}}\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{O}}\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF_2}}CF_2COF$

优先的含羰基的单体包括：

$CF_2=CFOCF_2\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}FOCF_2CF_2COOCH_3$ 和 $CF_2=CFOCF_2\underset{\underset{CF_3}{|}}{C}FOCF_2COOCH_3$

用于本发明中优选的全氟化碳共聚物含有羰基和/或磺酰基官能团，可以用$-OCF_2CF_2X'$和/或$-OCF_2CF_2CF_2Y-B-YCF_2CF_2O-$的通式表示，此处 X′为磺酰氟（$SO_2F$），碳酰氟（COF），磺酸甲酯（$SO_3CH_3$），羧酸甲酯（$COOCH_3$），羧酸盐（$COO^-Z^+$）或磺酸盐（$SO_3^-Z^+$），Y 为磺酰基（$SO_2$）或羰基（CO），B 为如-O-，-O-O-，-S-S-的键连接以及形式为 $NH(CR_1R_2)_xNH$ 的二胺或多胺，此处 R_1，R_2 选自短链烷基、烯基、氢和胺基，Z 为 H，碱金属如锂、铯、铷、钾和钠或碱土金属如钡、铍、镁、钙、锶和镭或季胺盐离子。

磺酰基形式的全氟化碳共聚物典型地是具有氟化烃主链的聚合物，且该主链上连接有官能团或携带有官能团的侧链的，例如侧链含有如下基团:

$$-CF_2-\underset{\underset{R'_f}{|}}{C}FSO_2F$$

此处 R'_f 为 F，Cl 或 C_1 至 C_{10} 的全氟烷基自由基，W 为 F 或 Cl，优选为 F。一般地，聚合物侧链上的官能团能够以通过醚键连接到侧链上的端基形式存在，如：

$$-CF_2-\underset{\underset{R'_f}{|}}{C}F-SO_2W$$

这类全氟化碳共聚物的实例已公开在此处引为参考的美国专利 3282875，美国专利 3560568 和美国专利 3718627 中。

另外一些例子可用通式 $CF_2=CF-T_k-CF_2SO_2F$ 表示，此处 T 为一个含 1 到 8 个碳原子的双官能含氟自由基，k 为 0 或 1。T 中的取代原子包括氟、氯或氢。最优选的全氟化碳共聚物没有氢和氯连接在碳原子上，也就是说它们被完全氟化以使其在苛刻环境中具有最大的稳定性。

上述通式中的 T 自由基可以是支化或未支化，即直链且有一个或多个醚键。优选的是此含磺酰氟基的共聚单体的的乙烯自由基通过醚键连接到T基团，即共聚单体分子式为：CF_2=CF-O-T-CF_2- SO_2F 。

这类含磺酰氟基的共聚单体图示如下：

$CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2CF_2SO_2F$

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2CF_2SO_2F$

$CF_2=CFCF_2CF_2SO_2F$，和

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_2-O-CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2CF_2SO_2F$

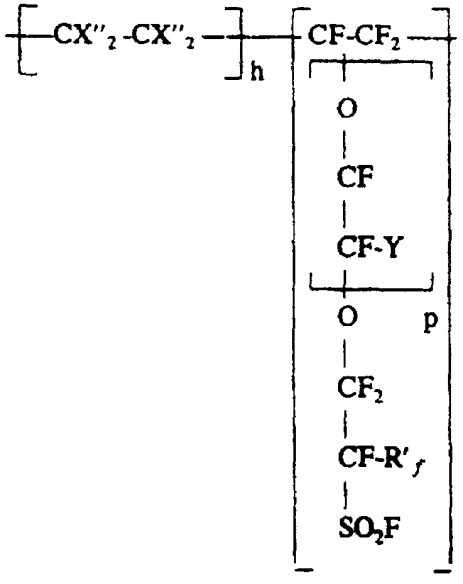
最优选的磺酰氟基共聚单体是全氟(3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)：

在此处引为参考的如文献美国专利 3282875，美国专利 3041317，

$CF_2=CFOCF_2\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{CF}}OCF_2CF_2SO_2F$

美国专利 3718627 和美国专利 3560568 中公开了含磺酰基单体。

用在本发明中的一类优选的全氟化碳共聚物可用具有以下重复单元的聚合物表示：



此处 h 是 3-15，j 是 1-10，p 是 0，1 或 2，X″总计为 4 个氟或 3 个氟和 1 个氯，Y 为氟或三氟甲基，R'_f为氟、氯或 C_1 至 C_{10} 的全氟烷基自由基。

任何含有磺酰基或羰基官能团的全氟化碳共聚物可用于本发明中的方法，包括含有两种官能团的共聚物和具有不同官能团的共聚物的混合物。最适合的含磺酰基全氟化碳共聚物是四氟乙烯和全氟(3,6-二噁-4-甲基-7-辛烯磺酰氟)共聚物，由它可得到磺酸或磺酸盐的形式。最优选的含羰基全氟共聚物是四氟乙烯和全氟(4,7—二噁—5—甲基—8—壬烯酸)甲酯共聚物，由它可得到羧酸或羧酸盐的形式。

一般来说，全氟化碳共聚物含有的磺酰基、羰基、磺酸酯和羧酸酯和磺酰胺、羧酰胺可以通过水解反应转化为离子交换的形式。例如，盐可以通过用强碱如氢氧化钠处理来获得，而酸可以通过用酸如盐酸来处理获得。这个转化步骤可以在膜基质被全氟化碳共聚物的磺酸基、羧基、磺酸酯、羧酸酯和磺酰胺、羧酰胺形式进行表面改性以前或以后实现。

本发明方法使用的全氟化碳共聚物并不需要限制在特定的当量，含有任何当量的任何共聚物，只要它能结合到膜表面并且在与未结合的溶剂化的共聚物的溶剂或稀释剂液体接触时不被洗掉，都可以用。

另外，只要能防止所得到的表面改性膜在使用过程中脱湿，任何一种含有任何当量的全氟化碳共聚物均可以用。一般来说全氟化碳共聚物的当量在约 900 和约 1500 之间，更常用的是在约 1050 和约 1250 之间。全氟化碳共聚物当量是共聚物中的一个重复单元的平均质量。

制备膜基质表面改性用的全氟化碳共聚物溶液所用的溶剂包括在此引为参考的美国专利 4386987 中所公开的溶剂。这些溶剂包括卤化碳油、全氟辛酸油、N-烷基乙酰胺、十氟联苯。优选地，也可使用在此引为参考文献的美国专利 4348310 公开的卤代饱和烃。优选的溶剂是在此引为参考的美国专利 4433082 和 4453991 公开的醇类溶剂。醇类溶剂包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二噁烷和乙腈，以及它们有水或无水的混合物。优选的溶剂是水与异丙醇之类的低级醇的混合溶剂。在高温但低于溶剂的临界温度通常为 180℃～300℃和密闭容器中高压下形成全氟化碳共聚物的溶液。这些溶液与全氟化碳共聚物的溶剂或稀释剂如异丙醇、乙醇、水等是相混溶的，因而全氟化碳共聚物不沉淀出来。溶液必须完全进入膜中孔。

溶液中全氟化碳共聚物浓度应足够高以能促进共聚物与膜的结合，防止所得的表面改性膜的脱湿，但也应足够低以防止所得表面改性膜的流量特征的逆向减少。溶剂中典型的全氟化碳共聚物浓度在约 0.01 重量%和约 10 重量%之间，更常用的是在约 0.1 重量%和 5 重量%之间。

多孔膜基质是由一种聚合物组合物形成的薄的聚合物微孔或超滤膜，这种聚合物不能在全氟化碳共聚物组合物的溶剂中溶解或降解。典型孔径是在 10 微米和 0.01 微米之间。膜基质可以有任何方便的几何形状，包括平板、波纹板、中空纤维等。膜可以是有载体支承或没有载体支承，各向同性或各向异性的，包覆或未包覆或可以是复合膜。膜基质厚度在约 5 微米到约 250 微米之间，优选在约 10 微米和约 200

微米之间。由于膜较薄，因而未结合的全氟化碳共聚物易于被除去。有代表性的合适的膜基质包括聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯和聚甲基戊烯、聚砜、聚醚砜、聚酰亚胺、聚酰胺，含氟聚合物包括聚四氟乙烯、氟化乙丙共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物或全氟烷氧聚合物。优选的膜基质是由含氟聚合物制成的，特别是聚四氟乙烯、氟化乙烯一丙烯共聚物或全氟烷氧聚合物，如 E.I. Dupont de Nemours and Company, Inc.推出了通常被称之为碳氟化合物，商品名为 Teflon®PTFE、Teflon®FEP 和 Teflon®PFA 的一组聚合物。

膜具有被结合的全氟化碳共聚物组合物完全改性的整个表面。以致于不存在裸露的基质表面。优选的是完全改性的表面也用结合的全氟化碳共聚物组合物基本上均匀地涂覆。完全的表面改性防止在过滤流体时膜的脱湿。均匀的表面改性促进过滤器的均匀过滤。另外，表面改性组合物的用量和浓度要不致于使多孔膜基质实际上发生堵塞，是否堵塞通过测量在过滤净化水过程中膜两侧压降的增加来决定。通过测量压降，本发明中的被改性的多孔膜和未改性的多孔膜基质具有本质上相同的渗透能力。也就是说，未改性的多孔膜基质两侧的压降和本发明中改性过的多孔膜基质相比，压降的增加幅度没超过 25%。优选地，和未改性的多孔膜基质相比这一压降没有超过 15%，最优选没有超过 10%。

本发明的一实施方案中，制成了一个具有 0.2 微米或更小的平均孔径的表面改性膜。膜由含氟高聚物且具有经上述的一种结合的表面改性组合物改性的表面的膜基质，优选聚四氟乙烯、氟化乙丙共聚物或全氟烷氧聚合物膜基质制成的。膜基质具有由该结合的表面改性组合物完全改性的表面。结合的表面改性组合物防止了在其过滤液体组合物时膜的脱湿。按标准脱湿测试方法测得在过滤时，表面改性膜两侧的“最终”压降不大于表面改性膜两侧的“初始”压降的三倍，优选不大于二倍。

过滤器压降是过滤器对液体流动阻力的量度。高的压降表示高的

阻力，如当过滤器脱湿或被堵塞时。低的压降表示低的阻力，如当过滤器是新的或完全湿润的时。在大多数情况下，压降数据应当被认为是相对于不同条件下的同一过滤器，同类型的另一过滤器或表面改性之前的同一过滤器而言的，因为不同过滤器中具有不同膜孔径、表面积和构型所以不同类型过滤器会有不同的压降。压降是通过测量单位定义为在每分钟 1.0 加仑（gpm）恒定流速下，标准过滤器两侧的以磅/平方英寸（psi）为单位的压力差值。在测试中，压降最优选净化水测量。改性膜的孔堵塞程度（如果真有的话），就由上述方法得出。

在实际过滤应用中，标准脱湿测试用于预测过滤器的脱湿程度或非脱湿性能。测试以水作为过滤液体。这一测试排除了其它潜在降低流速的影响，如由于流体中粘度的不同或由于从流体中滤出能截留在膜表面上的颗粒而导致的流动阻力的增加。为进行这一测试，过滤器用 100%异丙醇湿润，取出过滤器排出其中的溶液而不用干燥，放入一个用水淋洗的淋洗器，使水以每分钟 1 加仑或 1gpm 的流速流过过滤器而淋洗 10 分钟。在淋洗期结束时测量过滤器的“初始”压降。然后将过滤器从淋洗器中取出，排水同时避免过滤器变干，再次放入淋洗器，过滤器以 1gpm 的水淋洗同时测量其压降“排水 1#”。在水流体开始通过过滤器时，注意水流开始通过过滤器时从过滤器的上游侧排出堆积气体。重复三次的相同的排水过程，然后测量相应压降“排水 2#”、“排水 3#”、“排水 4#”。测定“排水 4#”压降后，将过滤器从淋洗装置中取出，排放水同时避免过滤器变干，再次放入淋洗装置中，在过滤器上游加一定气压。在过滤器两侧形成 5psi 的压力差。然后过滤器用 1gpm 的水流速淋洗，测量相应压降“排水 5#，5psi 空气”。 重复两次附加的同样排放过程，测量其相应压降“排水 6#，5psi 空气” 、“排水 7#，5psi 空气”。对应于“排水 7#，5psi 空气”的最后压降数据通常指定为“最终”压降。

在膜暴露在空气等气体中，只要暴露时间不是太长而没有导致膜的干燥，结合的表面改性组合物也能防止膜的脱湿。在过滤过程中使

用时，过滤器可以在例如更换过滤流体时，在较小的膜两侧压力差下暴露在空气中。

已发现水泡点压力测试法可以用来预测暴露在空气中时在过滤器中所观察到的脱湿程度。膜的水泡点压力越低，暴露在空气时膜更易脱湿。相反，水泡点压力越高，脱湿可能性更小。通过水泡点压力测试方法测量，本发明中膜的水泡点压力比非改性的膜基质的水泡点压力至少高 50%，优选高出 100%。水泡点压力测试法是测量使空气通过预先充满水的膜孔所需要的压力。膜的泡点是通过测量置换水湿润的膜中的水所需压力来测量的。当所用空气压力超过流体对孔的毛细引力时，流体湿润的膜将允许空气通过。流体湿润的圆柱孔的尺寸与使排空所需空气压力的关系是（P：圆柱孔的气泡压力）：

$$D=4\gamma\cos\theta/P$$

其中，D 是孔直径，θ是接触角，γ是润湿流体的表面张力。当测得的气泡压力可以与实际膜孔尺寸成经验关系时，它可以很容易地提供对真正的非圆柱孔尺寸的估计。用来使泡点压力和本发明中膜的孔径相关联的一种经验方法是测定膜保留的最小颗粒。采用超微尺寸的胶乳颗粒试验该膜，并测量膜所保留的颗粒的百分率。如果基本上所有颗粒（＞90%）被膜截留，说明最大的孔也小于胶乳颗粒的平均孔直径。

已发现，通过进行米利波尔公司(Millipore Corporation, Bedford , MA, USA)现已有的、在此引为参考的米利波尔公司技术文件 MA041 所叙述的改性 SEMATECH 颗粒截留法测试，本发明所制备的表面改性膜和具有未改性表面的膜基质相比具有明显改进的颗粒保留性质。另人惊奇的是，通过测量压降，在没有明显降低膜的流量特性的情况下，表面改性膜的颗粒保留性和未改性膜相比明显地改进了。这些膜是由表面经前述的结合的表面改性组合物改性的、含氟聚合物膜基质，优选聚四氟乙烯、氟化乙丙共聚物或全氟烷氧聚合物膜基质制成。

本发明中的表面改性膜是通过将膜基质表面在用溶液完全湿润的

情况下，将整个多孔膜基质表面与一种上述全氟化碳共聚物组合物溶液接触来形成的。这些液体溶液本身就可以润湿膜基质表面或该膜基质表面用甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮等溶剂预先湿润，再与全氟化碳共聚物组合物溶液接触或将溶液在压力下注入膜孔内。膜基质与溶液接触，可以通过浸渍或将溶液在压力差下或注射下通过膜而进行。全氟化碳共聚物组合物就结合到膜基质上而达到完全改性其所接触的膜基质表面的目的。

本发明中一个重要的步骤中，膜基质从溶液中移出后并被施加机械力以从基质上除掉过量的改性组合物以使整个膜基质表面的改性有效。继与溶液接触以后，膜可以直接或间接处理，通过在改性膜和机械力源间插入一个柔韧性膜或把膜置于两层非孔高分子膜间而形成夹层结构。机械力可以适当地通过与膜或夹层的一个表面接触的单个辊、膜或夹层通过两个辊形成的辊隙、气刀、剖刀、刮刀、缓冲器施加。本发明的一个具体实施方案中，承受机械力的膜进一步与液体组合物，该液体组合物为过量或未结合的溶解的全氟化碳共聚物组合物的溶剂、稀释剂或分散剂，如异丙醇、乙醇、甲醇、异丙醇、水等，包括其混合物。通常情况下，此液体组合物与用于制备全氟化碳共聚物组合物溶液所用的溶剂也是完全相混溶的。当水与在基质表面改性步骤中所用的全氟化碳共聚物组合物的溶剂如醇完全相混溶时也可使用水。优选地，该液体组合物含有用于制备全氟化碳共聚物组合物溶液时所用的溶剂，如异丙醇、乙醇、水或它们的混合物。在这一步骤中，液体组合物通过稀释和/或溶剂化进一步脱除在施加机械作用力后产生的过量或未结合的全氟化碳共聚物组合物。在表面改性膜使用时，未结合组合物的进一步脱除更加降低了孔的堵塞，且进一步排除潜在的可能污染所滤流体的可萃取物。另人惊奇的是，液体组合物并没脱除结合的全氟化碳共聚物组合物，因而表面改性没有因与液体组合物接触而产生不利的影响。选择性地，当液体组合物不是水时，那么表面改性膜然后与水接触以脱除液体组合物。

干燥表面改性膜以脱除来自施加机械作用力后改性步骤的溶剂、稀释剂和分散剂，或者常见的是水或液体组合物。然后对膜热处理以改善结合的全氟化碳共聚物组合物与膜基质之间的结合强度。该干燥和热处理可以一起进行。进行热处理的温度低于膜基质或表面改性组合物降解温度。一般来说，热处理在约 50~80℃之间进行，更常在约 80~140℃之间处理约 5 分钟到 72 小时，更常在约 15 分钟和 24 小时之间。

在使用时，由于通过结合于膜基质上的表面改性组合物防止膜的脱湿，因而用本发明方法制备的表面改性膜在过滤液体时特别有效。这样，当使用氟碳聚合物如聚四氟乙烯、氟化乙丙共聚物或全氟烷氧聚合物作为基质，本发明的膜特别用于过滤可能含有氧化剂的化学活性的脱气液体，如酸或碱。在这些例子中，在所得表面改性膜不被气体脱湿的同时，膜基质和表面改性组合物是高度抗化学降解的。

本发明一个实施方案中，表面改性膜可以直接在压力存在或不存在时用水或所过滤的工作流体湿润，也可以在膜首先用异丙醇等醇湿润时间接进行。在后一情况中，用水置换醇直至醇被脱除且被水置换，继而过滤工作流体。一个含水的过滤装置，包括本发明中水湿润过的表面改性膜，与水一起封装入容器中，如果必要，通过加热如蒸汽灭菌使里面的微生物失活。例如，在此引为参考的美国专利 4727705 所公开的方法可以用来制成水湿润的过滤装置，该过滤装置可以发货给最终用户，而用户不需进行一个膜湿润过程而直接使用。

下列实施例说明了本发明，但不限定本发明。

实施例 1

通过用异丙醇在购自 Aldrich Chemical Company, INC.,Milwavkee. WI的低级脂肪醇和水混合物中按10:1稀释上述的5重量 % 的Nafion®全氟化碳共聚物溶液，制备含 0.5 重量%的 Nafion®全氟化碳共聚物在低级脂肪醇/水混合溶剂的溶液。该溶液中的 Nafion®全氟化碳共聚物

是以磺酸形式存在，并且具有 1100 的平均当量。

将一个包含有 0.1 微米孔径的聚四氟乙烯膜的 10 英寸褶性过滤装置慢慢浸入在盛有上述的 Nafion®全氟化碳共聚物稀释液的容器中，直到上游侧或过滤器外侧的溶液的水平线完全淹没膜，并同时防止溶液通过除了膜之外的任何其它方式，而进入下游侧或过滤器的内部。要有足够时间使溶液渗透通过膜，以便在下游侧用溶液充满过滤器芯层。当过滤器芯层充满溶液，通过在过滤器下游侧施加 1 英寸汞柱的真空度在膜两侧产生压差，结果溶液开始通过膜且流出过滤器的芯层。除去过滤器的下游侧体积外，总计 240 毫升溶液以由膜两侧的小压差决定的慢流速通过过滤器。然后，将过滤器从溶液中取出，排除溶液，此时要仔细以防止过滤器干燥。然后将其置于含 100%异丙醇的另一容器中，以从膜中除掉过量的全氟化碳共聚物。除了过滤器下游侧的体积外，总计 2 升异丙醇在上述的相同压差下通过过滤器。然后将异丙醇湿润的过滤器从异丙醇中移出，在防止干燥情况下排除异丙醇，然后置于淋洗装置中，在此过滤器用流速为 1 加仑/分钟的水通过滤器而淋洗 20 分钟，以去除任何剩余的未结合的全氟化碳共聚物或异丙醇。将水淋洗过的过滤器从装置中取出后并浸泡在 2 摩尔/升的盐酸溶液 16 小时，以进一步净化过滤器。过滤器从盐酸溶液中取出，用水淋洗并进一步按上述方法用水淋洗 30 分钟。然后将排掉水，水润湿的过滤器放入烘箱在 120℃下加热 16 小时，使其干燥，并且增强结合的全氟化碳共聚物与膜基质间的结合强度。

干燥的、改性的过滤器用 60%异丙醇/40%水混合液湿润并用泡点压力测试法测试其完整性。过滤器的泡点压力测试为 42psi，表明过滤器是完整的。然后过滤器用 100%异丙醇湿润、排干，重新装入淋洗装置中，在此用水以 1 加仑/分钟的流速漂洗 5 分钟以置换出异丙醇/。过滤器的压降测量为 0.66psi/gpm 。同样条件下，同样型号的没被改性的湿聚四氟乙烯过滤器的压降测量为 0.65psi/gpm。

实施例 2

将具有 0.1 微米孔径的连续长度为 100 英尺的聚四氟乙烯膜用 Nafion®全氟化碳共聚物进行表面改性，以每分钟 5 英尺的速度连续将膜通过一个含有实施例 1 的 5 重量%的 Nafion®全氟化碳共聚物的溶液浴中，总共接触时间约为 2 分钟。然后膜直接进入第二水浴以从膜中除掉过量溶液，膜在浴中与水接触时间大约为 5 分钟。然后膜直接进入第三浴，在此将水恒定地喷淋到膜上以进一步洗净膜。在这个浴中膜与水接触时间仍为大约 5 分钟。该湿润的改性膜然后通过热空气以使其干燥，然后将干的膜本身卷起来成一个卷。将该改性膜卷放入烘箱在 100℃下干燥 16 小时，以提高结合的全氟化碳共聚物与膜基质的结合强度。

通过将该膜热封于一个全氟烷氧聚合物外罩中，用表面改性的膜制成一个 4 英寸褶形过滤装置。通过泡点压力测试法测试发现该装置是完整的。过滤器压降测量为 1.5psi/gpm 。在同样条件下，含有未改性的湿聚四氟乙烯膜的同样型号的过滤器的压降也为 1.5psi/gpm。

实施例 3

孔径为 0.1 微米的聚四氟乙烯膜形成的直径为 47 毫米的圆片膜浸泡在实施例 1 的 5 重量% Nafion®全氟化碳共聚物溶液中 2 分钟。取出圆片膜，排除溶液同时避免使之干燥。将该湿膜浸泡在 10 毫升 100% 异丙醇 5 分钟以从膜中除掉多余的全氟化碳共聚物，再用水漂洗三次以置换出异丙醇。将水湿润膜放入烘箱中于 120℃下 2 小时，发现由于沉积结合的全氟化碳共聚物的引入，表面改性膜重量与起始膜基质相比增加 3.7%。

将用于从改性膜上脱除多余共聚物后所得的 10 毫升 100%异丙醇蒸发浓缩至 1 毫升，用傅里叶变换红外光谱 FTIR 分析。浓缩液的 FTIR 光谱显示有全氟化碳共聚物存在，证明未结合的全氟化碳共聚物通过溶解和/或稀释从膜中脱除，而空白异丙醇 FTIR 谱没有数据表明全氟

化碳共聚物的存在。

实施例 4

将实施例 3 的干燥的表面改性膜浸泡在 10 毫升 100%异丙醇中 5 分钟，用水漂洗三次以置换出异丙醇，在烘箱中于 120℃干燥 2 小时，发现改性圆片膜重量与本实施例中用异丙醇处理前的膜的重量相等（实施例 3 的改性膜重量）。本实施例表明，当膜在经实施例 3 干燥步骤或其后进行热处理，即使在改性膜与溶解未结合的全氟化碳共聚物的溶剂或稀释剂接触后，所有沉积结合的全氟化碳共聚物仍保留在膜表面。

(对比)实施例 5

按实施例 3 的方法，孔径为 0.1 微米的聚四氟乙烯膜制成的直径为 47 毫米的膜圆片，用 Nafion®全氟化碳共聚物进行表面改性，其中干燥步骤中不与热接触，而将该膜在室温下干燥 2 小时，发现由于全氟化碳共聚物的沉积和结合，表面改性膜重量与起始膜基质重量相比增加了 4.1%。

将干燥的表面改性膜在 10 毫升 100%异丙醇中浸泡 5 分钟，用水漂洗三次以置换出异丙醇，并于室温干燥 2 小时，发现与将膜圆片放入异丙醇之前存在的沉积结合的全氟化碳共聚物重量相比失重 7.4%。本实施例说明了尽管在改性膜与溶解未结合的全氟化碳共聚物的溶剂或稀释剂接触后，大多数沉积结合的全氟化碳共聚物保留在膜表面，但若膜在干燥期间或其后没进行热处理，仍有少量损失掉。

实施例 6

包含具有 0.1 微米孔径的聚四氟乙烯膜的 10 英寸的褶形过滤装置按实施例 1 的方法用 Nafion®全氟化碳共聚物改性。用同样方法对含有 0.05 微米孔径的膜的过滤器进行表面改性。两个过滤器用水湿润后，两个水湿润的过滤器被封装到一个含水的袋中进行高压灭菌。将含有

湿润的过滤器的袋冷却 24 小时，然后取出过滤器测量其压降。0.1 微米过滤器有 0.8psi/gpm 的压降，0.05 微米过滤器压降为 1.0psi/gpm。

两个过滤器用 100%异丙醇湿润，经重新湿润步骤后用水淋洗以测其压降，0.1 微米过滤器压降为 0.8psi/gpm，0.05 微米过滤器压降为 1.0psi/gpm。本实施例表明本发明的制品在高度脱气流体条件下的不脱湿性能。

(对比)实施例 7

由浸泡在含水的袋中，0.1 微米孔径的聚四氟乙烯膜组成的水湿润的 Super-Cheminert™过滤装置由帕尔公司（Pall Corporation, East Hills, NY）提供。同样由 0.05 微米孔径的聚四氟乙烯膜组成的水湿润的 Ulti-Cheminert™ 过滤装置也从该公司获得。两个所提到的过滤器在从袋中取出后立即测量其压降，0.1 微米过滤器压降为 1.4psi/gpm，0.05 微米过滤器压降为 6.3psi/gpm。

两个过滤器用 100%异丙醇湿润，经重新湿润步骤后用水淋洗以测其压降，0.1 微米过滤器压降为 0.7psi/gpm，0.05 微米过滤器压降为 0.9psi/gpm。本实施例表明，在水这类脱气流体存在下在现有技术的产品中观察到脱湿现象。

实施例 8

将一个由孔径为 0.1 微米的超高分子量聚乙烯膜制成的直径为 47 毫米的圆片膜浸泡在实施例 1 的 5 重量% Nafion®全氟化碳共聚物溶液中 2 分钟。取出圆片膜，排除多余溶液同时小心不要使膜干燥。然后将该湿膜浸泡在 10 毫升 100%异丙醇 5 分钟以从膜中除掉多余的全氟化碳共聚物，再用水漂洗三次以置换出异丙醇。将水湿润的膜放入烘箱中于 90℃干燥两小时，与起始膜基质相比由于沉积结合的全氟化碳共聚物的引入，发现表面改性膜重量增加 2.8%。FTIR 分析证实了改性膜表面上全氟化碳共聚物的存在。

实施例 9

按实施例 1 中所述的，将包含具有 0.1 微米孔径的聚四氟乙烯的 10 英寸叠盘式过滤装置(stacked disk filter device)用 Nafion®全氟化碳共聚物进行改性。过滤器按前面提到的改性 SEMATECH 粒子截留方法进行测试，发现 0.05 微米微粒对数降低值（Log Reduction Value, LRV）为 4.5（99.995%截留值），测得过滤器压降为 0.77psi/gpm。

同类未改性的作为对照的过滤器也按改性 SEMATECH 粒子截留方法进行测试，发现 0.05 微米微粒对数降低值 L 为 1.0（90.0%截留值），测得过滤器压降为 0.74psi/gpm。本实施例说明了本发明制品改进的粒子截留特征。

实施例 10

对下列过滤器按上面提出的标准脱湿方法进行测试：（1）10 英寸的褶形过滤装置，含有孔径为 0.05 微米的聚四氟乙烯膜，其表面按实施例 1 的方法用 Nafion®全氟化碳共聚物进行表面改性。（2）同类聚四氟乙烯膜组成的未改性的湿润的对照过滤器和（3）帕尔公司提供的由孔径为 0.05 微米的聚四氟乙烯膜组成的 Ulti-Cheminert™ 过滤器。

测试结果见图 5，其表示压降与条件或排水次数的关系。改性过滤器（1）压降在过滤期间与起始压降相比增加 60%，同时过滤器（2）和（3）与初始压降相比分别增加 600%和 300%。然后所有过滤器用用 100%异丙醇重新湿润，立即再一次测其水的压降。重新湿润后，所有压降基本与起始压降相同，表明测试过程中观察到的压降的增加或流量特征损失，仅仅由于在过滤过程中脱湿所致。

实施例 11

按实施例 1 所述，将含有孔径为 0.05 微米 PTFE 膜的 10 英寸褶形盘式过滤装置用 Nafion®全氟化碳共聚物进行表面改性。然后根据下述“标准 SC2 排液测试法”测试该过滤器。用 100%异丙醇湿

润该过滤器并用水洗涤以替换出异丙醇。然后将该过滤器装入循环化学浴系统的过滤体系的过滤器支撑体中，该循环化学浴系统是用于纯化制造集成电路中用于清洗硅片的液体浴。该液体，公知为SC2，是高度脱气的，并且是含有 0.2 份 37%盐酸(HCl)、1 份 30%的过氧化氢(H_2O_2)作为强氧化剂和 5 份水的化学活性液体。浴中该液体的温度保持为 80℃。

过滤过程中，使用排容泵驱动流体通过过滤器因此在过滤器两侧产生压降。由于难于得到使用中的过滤器的直接压降数据，因此跟踪过滤器上游侧的压力(P)以及通过过滤器的流体流速(Q)。工业上通常使用上述压力与流速之比(P/Q)作为总系统流动阻力的指示。由于系统中潜在地随时间改变的唯一部分是由于颗粒的移除或脱湿而产生的过滤器流动阻力，因此 P/Q 比是过滤器流动阻力的直接量度。由于 P/Q 比单独的 P 或 Q 改变幅度更大，因此它是过滤器流动阻力的一个更敏感量度。P 是以英镑/平方英寸(psi)测试的，Q 是以加仑/分钟(gpm)测试的。因此 P/Q 为 psi/gpm。来自米利波尔公司技术文档 MA059（引用在本文中作参考）更详细地解释了该方法。

随着湿润过滤器装入过滤系统的容器中，80℃的 SC2 流体流过该过滤器并且测试“初始”P 和 Q。该实施例中，仅仅使用干净的 SC2 流体，并且不处理硅片以避免可以导致流动阻力增加的其它潜在作用，例如颗粒的截留，因此仅剩脱湿现象。从排水阀和通气阀中排出过滤器容器中的流体，使用泵推动空气通过系统，包括通过过滤器支撑体将浴中总体积的流体也从浴中和从管道中，包括从泵中排出。首次循环排液后，在浴中充满新的 SC2 流体并加热到 80℃，同时使流体流过过滤器。当流体温度达到 80℃后，测试“排液＃1”的 P 和 Q 值。再次重复该排液循环 5 次并且在每一次排水循环之后测试相应的 P 和 Q 值。使用含有 0.05 微米 PTFE 膜的非改性湿润对照过滤器 2 和购自帕尔公司的含有 0.05 微米 PTFE 膜的 Ulti-Cheminert™的过滤器 3 重复该实施例作比较。

该实施例的结果见图 5，图 5 表示 P/Q 对排液次数作图。其结果表示即使在这样强烈的化学腐蚀和强烈的脱气条件下，本发明的改性膜过滤器（过滤器 1）也不脱湿，如随时间或排液次数 P/Q 恒定，而如P/Q增加所示，未改性过滤器（过滤器2）和Ulti-Cheminert™（过滤器 3）被脱湿。

实施例 12

按实施例 1 中所述，一个含有具有 0.1 微米孔径的聚四氟乙烯膜的 10 英寸的叠盘式过滤装置用 Nafion®全氟化碳共聚物进行改性。过滤器用 100%异丙醇湿润，用水漂洗以置换醇。用同样方法湿润 0.05 微米孔径的改性的聚四氟乙烯膜组成的同类过滤器。两个水湿润过滤器安装在泡点蒸汽压测试装置中，测量过滤器的水泡点压力。用同样的方式也测量未改性的湿对照过滤器的水泡点压力。

两个改性过滤器的水泡点压力大于 40psi，而未改性过滤器的水泡点压力小于 5psi。

实施例 13

按照实施例 1 和 3 的方法，几个用 Nafion® 全氟化碳共聚物改性的 0.1 微米孔径 PTFE 膜样品用 100%异丙醇湿润，再用水漂洗以置换醇。将水湿润的样品浸泡在下列条件的化学试剂中：

（a）97%硫酸，150℃100 小时

（b）30%过氧化氢，50℃100 小时

（c）2.4%氢氧化四甲胺，50℃100 小时

（d）SC1 溶液：1 份 28%氢氧化铵，1 份 30%过氧化氢溶液和 5 份水，80℃ 3 小时

（e） SC2 溶液：1 份 37% 盐酸，1 份 30%过氧化氢溶液和 5 倍水，80 °C 3 小时

（f） Piranha 溶液：7 份 97%硫酸，1 份 30%过氧化氢溶液，135

^{0}C 168 小时

SC1 和 SC2 溶液分别在保持其氧化剂为有效水平的温度下，每 30 分钟用新配溶液置换一次，piranha 溶液每 24 小时用新配溶液置换。由样品（c）～d）在测试后用盐酸进一步处理以确保测试后所有样品均以酸的形式存在。

样品在这些具强烈腐蚀性的化学试剂中处理后，用水彻底漂洗，然后与没有经这些化学品处理的对照样品一起用 FTIR 进行分析。包括对照组在内的所有样品的 FTIR 均相同，这说明改性膜的化学组成没有发生变化。另外，FTIR 的定量分析表明改性全氟化碳组合物的含量没有发生变化。

(对比)实施例14

本实施例说明了美国专利4470859中公开的现有技术的方法，由此得到非理想的结果。用全氟化碳共聚物组合物改性的多孔膜基质的表面改性程度通过下述的染色剂染色法测定。首先从10英寸×8英寸Nafion® 117 膜片的切成一系列2×2英寸薄片而制得Nafion® 117 全氟化碳共聚物溶液。Nafion® 117是Nafion® 共聚物膜的磺酸形式，其离子交换容量为0.91meq/g,当量为1100。

然后将小膜片转化为共聚物的磺酸锂盐形式，方法是将膜片浸泡在占溶液重量的3wt.%LiOH和 1wt.%DMSO的水溶液中，加热至50℃保持4小时，然后冷至室温。从溶液中取出膜片，用去离子水漂洗1小时，共三次。膜片被确定为包含以磺酸锂形式存在的全氟化碳共聚物。

向含285mL环丁砜的圆底瓶中装入15g锂改性膜片，并于240C加热4小时，同时在氮气保护下搅拌。然后冷却至25-30^{0}C，就制得5wt.%的共聚物溶液，加入环丁砜将5wt.%共聚物溶液稀释为1wt.%。

根据美国专利4470859的方法，然后将2微米PTFE膜浸泡在1%的不湿润该膜的溶液中，将盛该膜及溶液的容器放入真空箱中，于150mmHg的真空度下干燥2分钟，快速通气至大气压，重复抽真空和快速通气的

步骤。膜仍不被溶液浸润。

从溶液中取出膜，放入130°C烘箱中6小时。取出膜，在室温下冷却，并浸泡在异丙醇（IPA）中以湿润膜，然后将湿润过的膜浸泡在0.1%亚甲基蓝水溶液中，直至膜表面染色。膜依次用水、异丙醇、水漂洗，同时搅拌以除去膜中多余的染色剂，然后干燥膜。

图7说明，如图中暗色区域所示，表面改性组合物不完全地改性了膜表面。亮背景为未改性膜基质。图3 （未染色PTFE膜）和图4 （先浸泡在0.1%亚甲基蓝水溶液中，然后漂洗得到的PTFE膜）的对照样品显示，PTFE膜未被亚甲基蓝染上色。

根据美国专利4470859中的方法，重复一次表面改性0.2微米PTFE膜的步骤，其中PTFE膜基质在与本实施例前述的表面改性共聚物的环丁砜溶液接触之前，预先用异丙醇湿润10 秒钟，PTFE基质立即为异丙醇湿润。而且，由于膜预先被湿润，因此抽真空和放气并不影响其与溶液接触。预湿润步骤的目的就是探索其是否改善了表面改性效果，如图7所示。

膜用异丙醇预湿润后，浸泡在环丁砜中 5分钟以用环丁砜置换出膜中的异丙醇。然后将环丁砜湿润过的膜浸泡在1%的全氟化碳共聚物组合物的环丁砜溶液中5分钟，然后从溶液中取出膜，浸泡在1%新配制的全氟化碳共聚物组合物的环丁砜溶液中 15 分钟。

然后从溶液中取出膜，在烘箱中130°C下干燥6小时。根据本实施例前述的方法，表面改性膜用亚甲基蓝染色。表面改性膜如图8 所示，其中PTFE膜表面改性不完全。

(对比)实施例 15

本实施例说明了采用美国专利 4470859 公开的现有技术的方法，使用共聚物沉淀技术对膜进行表面改性没有获得满意的结果。

把 0.2 微米 PTFE 膜基质浸泡在实施例 14 中的 1%环丁砜溶液中，按照实施例 14 所描述的方法，抽真空与快速通气重复两次。膜没有被

溶液湿润。取出膜，浸泡在甲苯中 15 秒钟，以沉淀全氟化碳共聚物组合物。然后从甲苯中取出膜，放入 130°C 烘箱中干燥 6 小时。取出膜，冷却，并按实施例 14 所述方法用亚甲基蓝染色。所获得的膜如图 5 所示，具有不完全改性的表面。

按照美国专利 4470859 中 0.2 微米多孔膜的表面改性方法，重复进行一次。例外之处其中 PTFE 基质在与本实施例前述的表面改性共聚物的环丁砜溶液接触之前，预先用异丙醇湿润 1 分钟。另外，由于膜预先被湿润，因此抽真空与通气并不影响其与接触。预湿润的目的是了解其是否改进了表面改性结果，见图 5。

膜用异丙醇预湿润后，浸泡在环丁砜中 5 分钟使环丁砜置换出膜中的异丙醇。然后将环丁砜湿润的膜浸泡在实施例 14 中 1%的全氟化碳共聚物组合物的环丁砜溶液中 5 分钟。然后从该溶液中取出膜，浸泡在实施例 14 中 1%新配的全氟化碳共聚物组合物的环丁砜溶液中 15 分钟。从该溶液中取出膜，浸泡在甲苯中 15 秒钟以促使全氟化碳共聚物组合物沉淀。然后从甲苯中取出膜，于烘箱中 130°C 下干燥 6 小时。表面改性膜按照实施例 14 所述的方法用亚甲基蓝染色。所得表面改性膜见图 6 所示。与图 5 所示膜相比，尽管本实施例中有更多的膜表面为共聚物所改性，膜表面改性仍不完全。

实施例 16

本实施例说明了本发明由浸润了膜的溶剂配制全氟化碳共聚物组合物溶液的方法。

把 0.05 微米 PTFE 膜浸泡在 1 重量%的与从 Aldrich ChemicalCompany, Milwaukee,WI 买得的低级醇和水的混合形成的磺酸形式的 Nafion®全氟化碳共聚物溶液中，膜立即为溶液所湿润。全氟化碳共聚物当量为 1100。

然后将膜从溶液中取出并置于两个薄的无孔聚乙烯片之间以形成一个放在平面上的夹层。一个压力辊从夹层的外表面滚过以去除

夹层中多余的溶液。然后将膜从夹层中取出并在 120℃烘箱中干燥 2 小时。

接着将膜从烘箱中取出，冷却到室温并浸入异丙醇中。然后将膜从异丙醇中取出并立即在搅拌下浸入水溶性的 0.1%的亚甲基蓝溶液。

将膜依次在水，异丙醇和水中漂洗以洗掉过量亚甲基蓝。室温干燥。所得膜见图 9 所示，可以看出其表面为表面改性组合物完全改性。

实施例 17

该实施例显示，当先与不浸湿膜的全氟化碳共聚物溶液接触接着对膜施加一个可使膜表面上改性组合物的浓度更均匀的机械力可制作本发明的膜。

按照实施例 15 中描述的预浸湿步骤用异丙醇预浸湿 0.05 微米的 PFTE 膜。然后将膜从异丙醇中取出并浸入环丁砜中 5 分钟以用环丁砜取代膜中的异丙醇。接着将用环丁砜浸湿的膜浸入实施例 14 中描述的 1%的全氟化碳共聚物溶液中 5 分钟。然后将膜从溶液中取出并浸入到实施例 14 中的新的 1%全氟化碳共聚物组合物的环丁砜溶液中 15 分钟。

然后将膜从溶液中取出并置于两个无孔聚乙烯薄片之间以形成放在平面上的夹层。接着用压力辊从夹层的外表面滚过以去除夹层中过多的溶液。然后膜从夹层中取出并在 120℃烘箱中干燥 2 小时。接着将膜从烘箱中取出，冷却到室温并浸入异丙醇以湿润膜。

最后将膜按照实施例 14 所描述的方法用亚甲基蓝染色，所得膜见图 10 所示，可以看出膜表面为表面改性组合物完全改性。

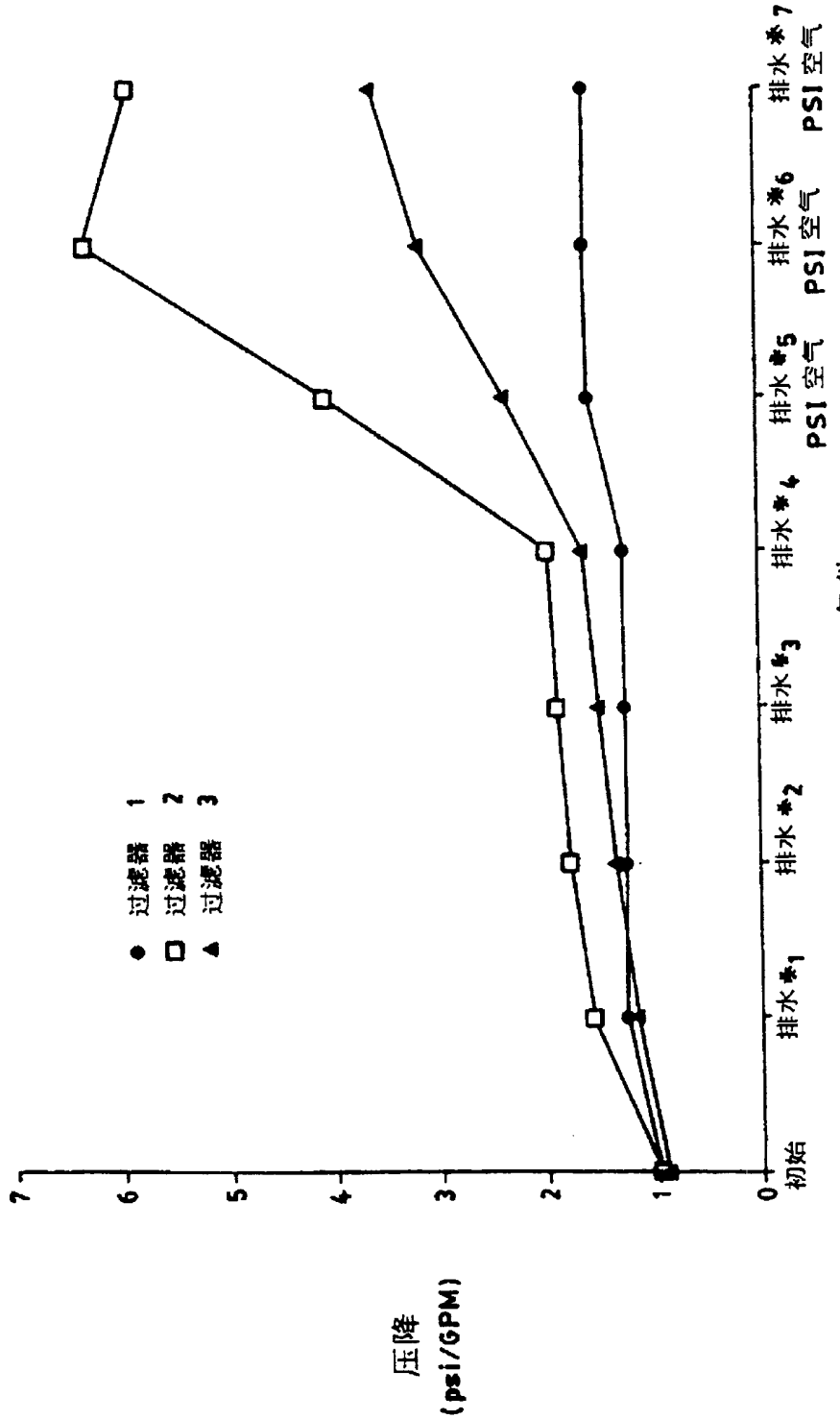

压降
(psi/GPM)
0
1
2
3
4
5
6
7
过滤器 1
过滤器 2
过滤器 3
初始
排水#1
排水#2
排水#3
排水#4
排水#5
PSI 空气
排水#6
PSI 空气
排水#7
PSI 空气
条件

图 1

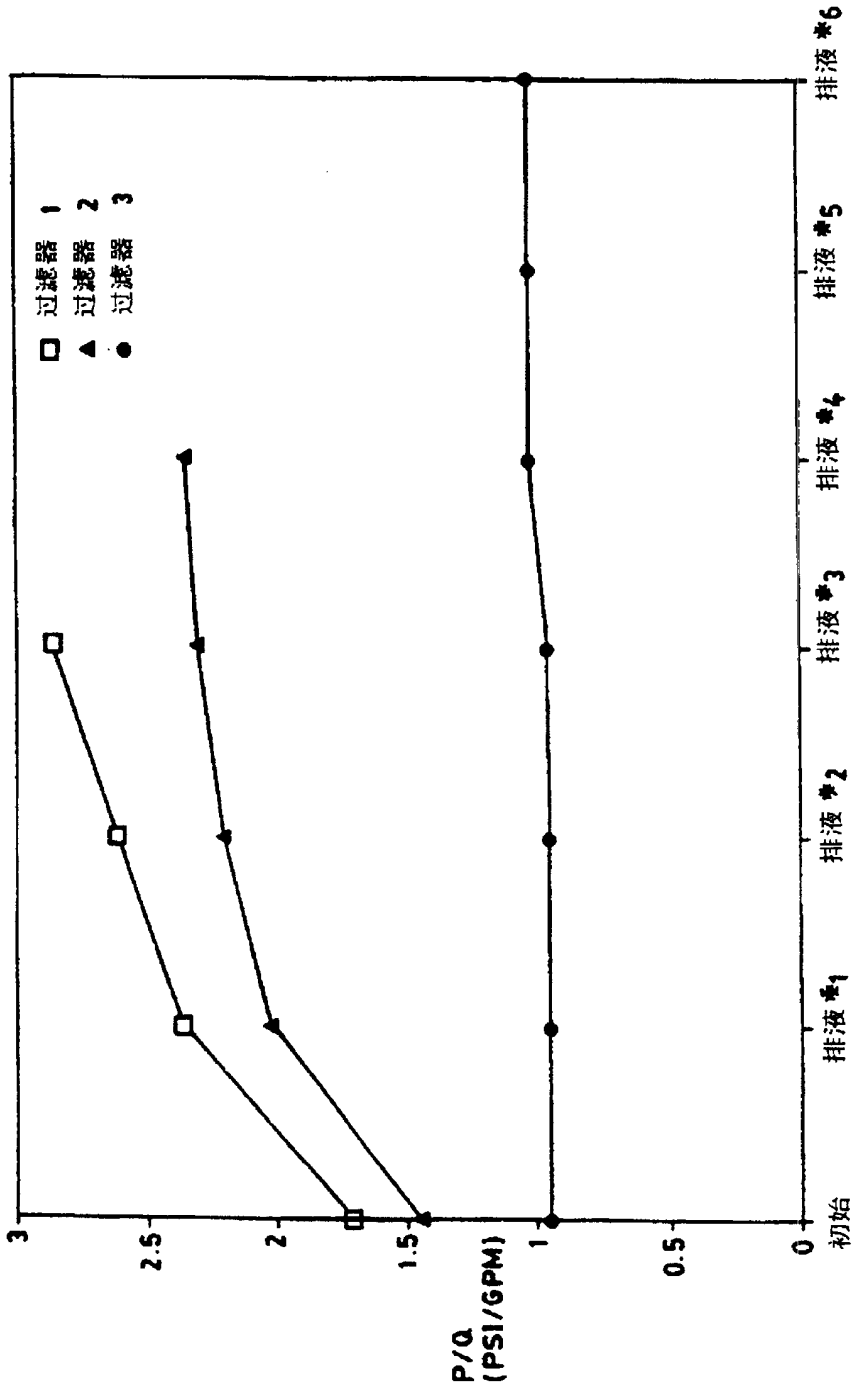

过滤器 1
过滤器 2
过滤器 3
P/Q
(PSI/GPM)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
初始
排液 #1
排液 #2
排液 #3
排液 #4
排液 #5
排液 #6

图2

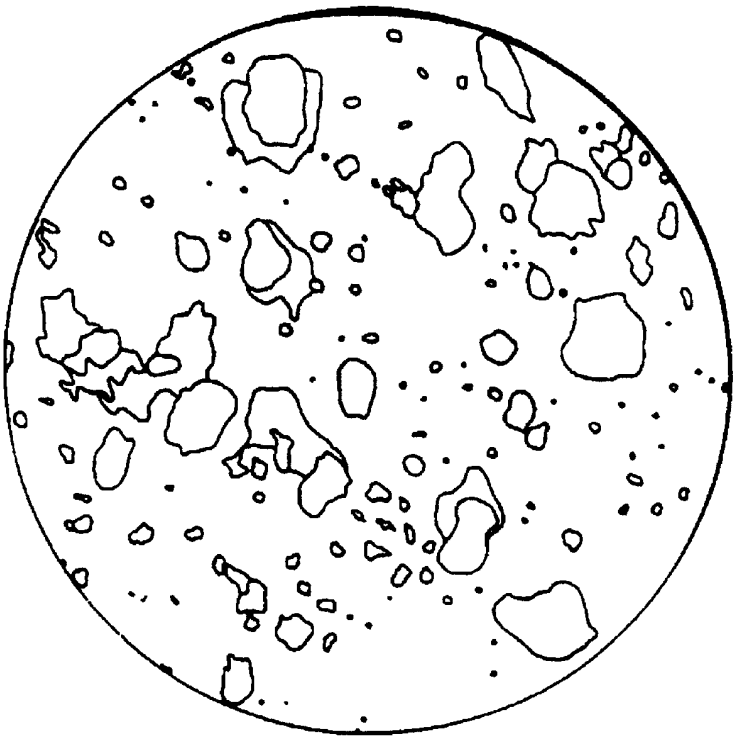


图 7

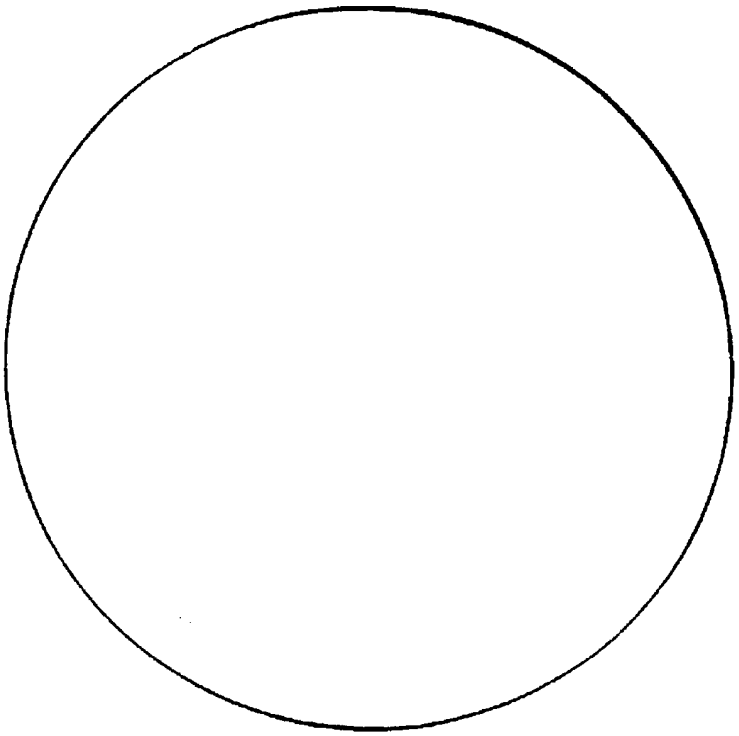


图 3

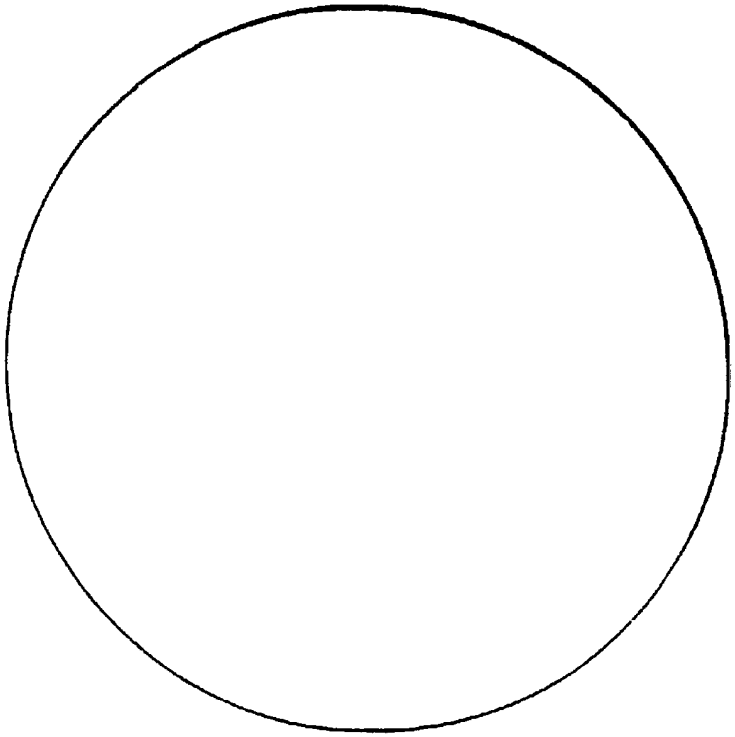


图 4

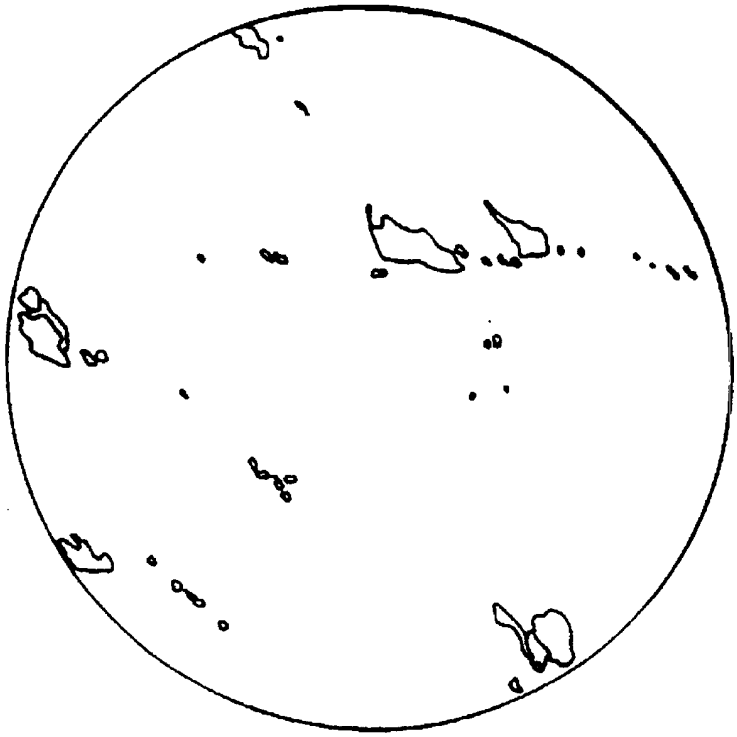


图 5

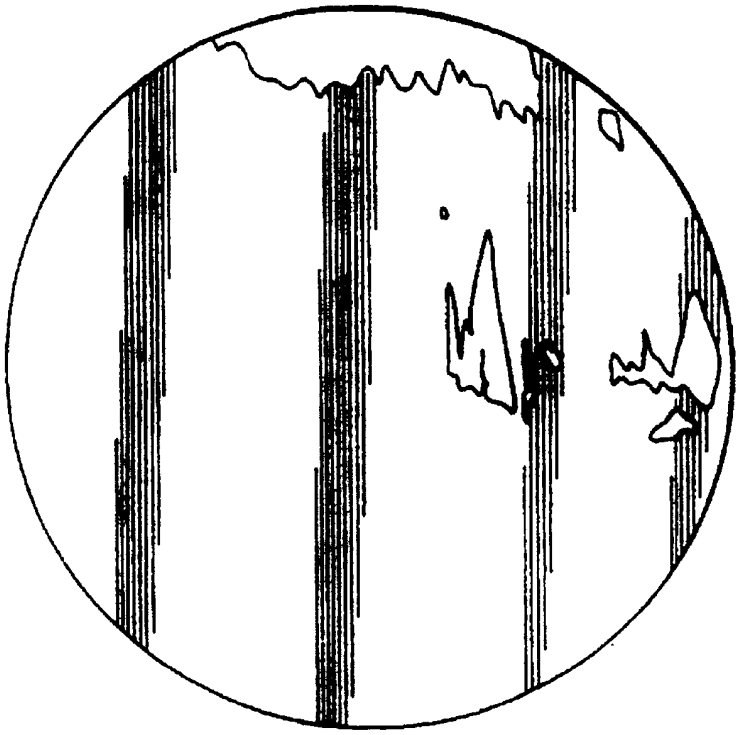


图 6

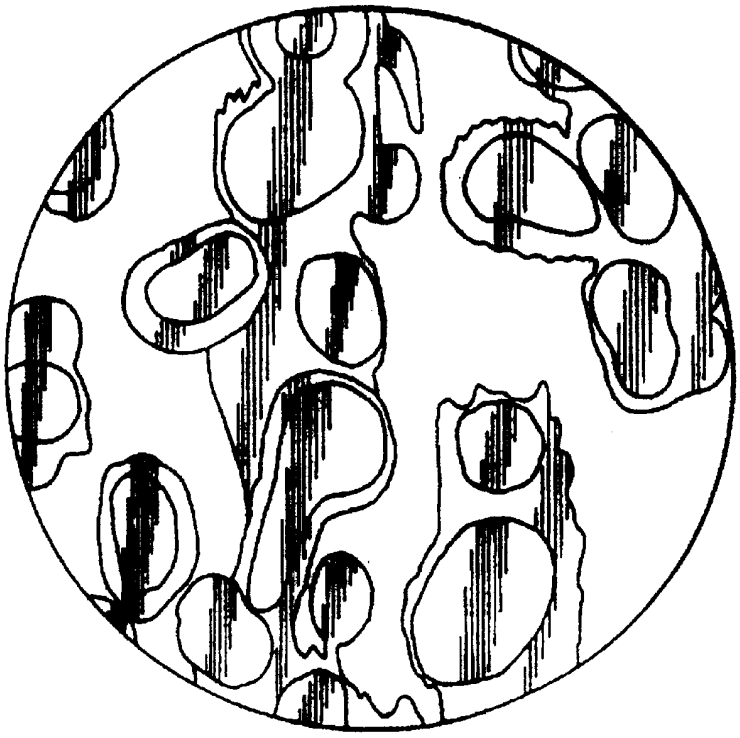


图 8

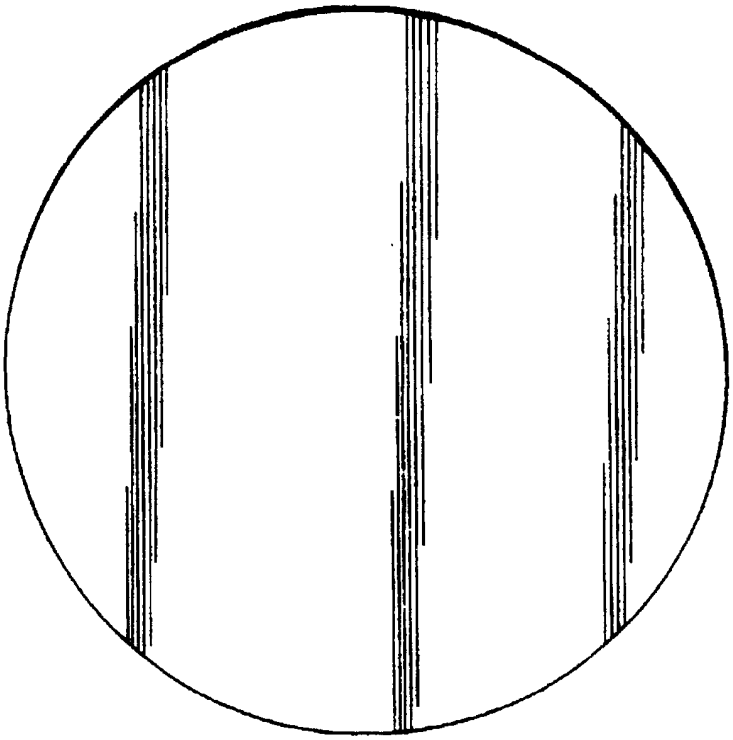


图 10

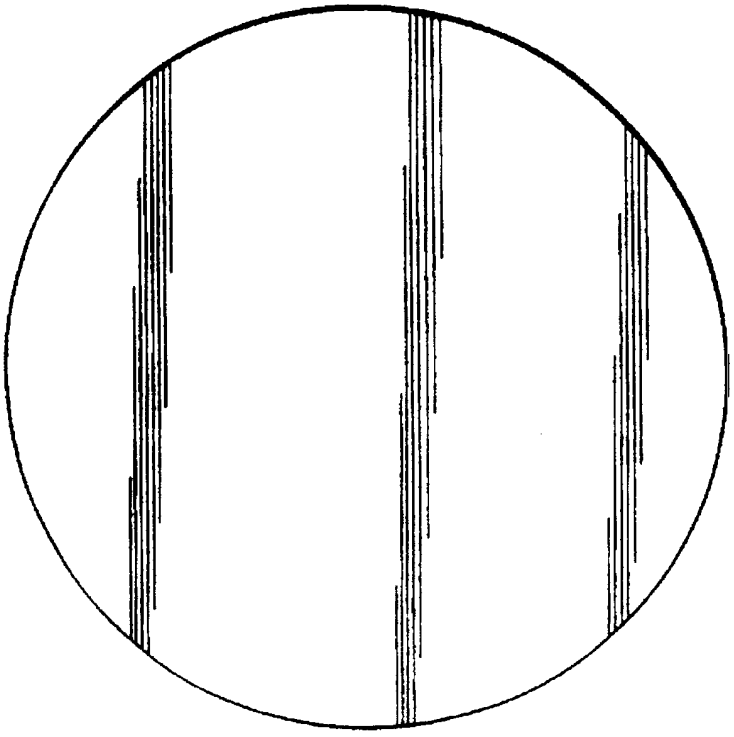


图 9