

(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
2021 年 3 月 4 日 (04.03.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/036716 A1

(51) 国际专利分类号:

B01D 69/02 (2006.01) **C08J 7/18** (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) **C08L 23/12** (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/106910

(22) 国际申请日: 2020 年 8 月 4 日 (04.08.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910786213.4 2019年8月23日 (23.08.2019) CN

201910786287.8 2019年8月23日 (23.08.2019) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 (BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(72) 发明人: 乔金樑(QIAO, Jinliang); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。王崧合(WANG, Songhe); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。张晓红(ZHANG,

Xiaohong); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。戚桂村(QI, Guicun); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。宋志海(SONG, Zhihai); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。蔡传伦(CAI, Chuanlun); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。王湘(WANG, Xiang); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。赖金梅(LAI, Jinmei); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。李秉海(LI, Binghai); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。蒋海斌(JIANG, Haibin); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。茹越(RU, Yue); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。张江茹(ZHANG, Jiangru); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。高建明(GAO, Jianming); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。张红彬(ZHANG, Hongbin); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。韩朋(HAN, Peng); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。姜超(JIANG, Chao); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。郭照琰(GUO, Zhaoyan); 中国北京市朝阳区北三环东路 14 号, Beijing 100013 (CN)。

(54) Title: SUPER-WET SURFACE AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 超浸润表面及其制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention provides a super-wet surface and a preparation method therefor and an application thereof. The super-wet surface is a polypropylene surface, on which a hydrophilic side group is grafted, having a micro-nano structure, wherein the super-wet surface is at least super-hydrophilic and does not contain an initiator residue. The super-wet surface is prepared by grafting, in the absence of an initiator, by means of microwave irradiation, a monomer for forming a side group, on the polypropylene surface, as a grafting base, having a micro-nano structure. The preparation method of the present invention is simple, is easy to operate, requires simple equipment, has low costs, and is easy to industrialize. In the preparation of the super-wet surface, the molecular weight of polypropylene does not decrease after grafting, there is no residual monomer or initiator residue, and the super-wetting effect of the obtained surface is lasting and stable. The super-wet surface can be used in bonding, spraying, oil-water separation, water treatment, biology, medicine and energy fields.

(57) 摘要: 本发明提供了一种超浸润表面及其制备方法和应用。所述超浸润表面为接枝有亲水性侧基的具有微纳结构的聚丙烯表面, 其中所述超浸润表面是至少超亲水的并且不含有引发剂残留物。所述超浸润表面通过将用于形成侧基的单体在不存在引发剂的情况下, 通过微波辐照与作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面进行接枝反应而制备。本发明的制备方法简单、易操作、设备简单、成本低、易于工业化。超浸润表面的制备中接枝后聚丙烯分子量不下降、无残留单体、无引发剂残留, 且所得表面的超浸润效果持久稳定。该超浸润表面可用于粘接、喷涂、油水分离、水处理、生物、医药和能源领域。

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区阜成门外大街2号万通新世界广场8层, Beijing 100037 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(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 (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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

超浸润表面及其制备方法和应用

技术领域

5 本发明涉及高分子材料领域，尤其涉及高分子膜材料领域，具体涉及一种超浸润表面及其制备方法和应用。

背景技术

10 固体材料表面的润湿性通常是由固体表面的化学性质和微观结构决定的。具有超润湿性能的聚合物表面在液体分离、自清洁、防雾、液体输送、功能性聚合物薄膜、印刷和粘接等方面有重要用途。

目前，已有众多学者对聚合物表面改性进行了深入研究，但超浸润材料方面的研究得到的大部分是超疏水材料，超亲水材料的报道十分少，显然超亲水聚合物较难制备。通过传统的接枝方法，例如 ATRP、电晕法、等离子体处理、紫外光等方法得到的聚合物表面只能是亲水表面却不是超亲水表面。

15 超双亲表面比超亲水和超亲油表面更难制备，该表面要求水和油均能浸润材料表面。1997 年，Wang 首次报道了双亲材料(Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T., *Light-induced amphiphilic surfaces*, *Nature* 1997, 388 (6641), 431-432)，它是通过将二氧化钛使用紫外光诱导在固体基材上制备出双亲表面，该表面具有防污能力。在此之后，人们利用逐层组装、静电纺丝、20 蚀刻、等离子体处理、浸涂、相分离和模板方法制备出多种超浸润聚合物表面。然而，通过上述方法制备的超浸润聚合物表面必须复合无机颗粒，在柔性制品中固体颗粒的脆性限制了材料的应用。因此，到目前为止，现有方法仍然不可能在不使用无机颗粒的情况下制备超双亲聚合物表面。

25 膜技术作为一种新兴的高效分离技术，是一种已经产业化的高效节能的分离方法，近年来得到迅速发展。在膜技术的应用中，膜材料则是膜技术发展和应用的基础和核心。膜材料的性能直接影响到膜的分离性能，因此其制备工艺一直是学者研究的热点。目前，广泛应用的膜材料有高分子和无机材料两类。其中，聚合物微孔膜的制备方法主要有相转化法、拉伸法、溶出法、烧结法和核径迹法等。20 世纪 80 年代初，Castro 提交了一件专利申请，其中提出了热致相分离(thermally-induced phase separation, 简称 TIPS)法，该

法属于温差凝胶相转换制膜法。将只能在温度较高时才能互溶的聚合物和稀释剂，先加热使之熔融，然后将溶液流延或挤压成薄膜后冷却。当溶液温度下降到某一温度以下时，溶液中聚合物链相互作用形成凝胶结构，最后因相分离而形成细孔，将分离后的凝胶浸入萃取液中除去稀释剂可形成多孔膜。

5 聚丙烯具有高熔点、低密度、高强度等特点，并且具有优良的耐腐蚀性、化学稳定性、耐热性等优点，作为制备膜材料的原材料具有很大优势。由于聚丙烯表面不含极性基团，其表面能很小，临界表面张力只有 $31-34 \times 10^{-5} \text{N/cm}$ ，因此表现为亲油性。聚丙烯制备成微孔膜后会表现更强的亲油性，使得水透过需要较高的压力，动力能耗高，膜通量也低。在使用过程中，由于膜的疏水性容易引起有机物和胶体在膜表面和膜孔内吸附，如蛋白质吸
10 附，造成膜污染。为了使膜分离过程正常进行，需要提高压力或进行频繁清洗，使得操作能耗和清洗费用提高，限制了聚丙烯微孔膜的进一步广泛应用。这样的膜的亲水化改性是提高膜水通量和耐污染性能的重要方法，因此这也成为当今膜研究的热点之一。另外，聚丙烯虽然是亲油的，但其亲油性仍然不足，例如聚丙烯注射器中，仍然需要添加硅油增加其亲油性；亲油分离膜在气体分离等领域也有应用前景。但具有双亲功能的聚丙烯多孔膜
15 罕有报道。

 目前膜材料的改性方法主要分为物理方法和化学方法，物理方法包括表面活性剂改性、表面涂覆改性以及膜材料的共混改性等。化学方法包括等离子改性、紫外辐照接枝、高能辐射接枝或者通过其他化学反应引入极性基团等。例如中国专利申请公开 CN105195031A 公开了一种分离膜亲水改性方法，将亲水性预聚体及引发剂与制膜聚合物
20 混合，再利用紫外光辐射交联；中国专利 CN1299810C（公布为 CN1539550A）的亲水改性方法是将单体预涂覆在聚丙烯分离膜表面，使用等离子体辐照接枝。以上方法设备复杂，对于多孔膜的处理难以达到均匀的效果，不利于工业应用。

 这些聚丙烯膜改性方法中共混改性是较为常用的方法。共混改性方法简单、易于控制，能同时保留多种聚合物的各自特点，改性效果明显。在共混改性中，水溶性聚合物和纳米
25 材料是两种常用的添加剂。水溶性聚合物如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇可以明显提高膜通量，但膜耐压性能差。中国专利申请公开 CN103768958A 提供了一种亲水聚合物与聚烯烃分子膜共混的方法，将聚烯烃与相容剂以及亲水聚合物熔融共混再采用热致相分离制备亲水多孔膜。纳米材料制备的膜通量高，耐压性好，但是纳米粒子很难均匀分布在成膜液中，

这导致制膜过程繁琐，不适合工业生产。中国专利申请公开 CN104548950A 在聚丙烯树脂中加入偶联剂处理的无机纳米粒子、稀释剂进行熔融共混，采用热致相分离法制备无机纳米粒子增强型聚丙烯中空纤维分离膜。等离子改性、紫外辐照接枝等其他改性方法，随着运行时间的增加亲水性衰减严重；或是需要较为复杂的化学反应，工业化放大困难。

5

发明内容

鉴于现有技术，本发明的目的是提供一种新型的超浸润表面，其是至少超亲水的，所述表面的超浸润性质持久稳定并且所述超浸润表面不具有现有技术中亲水和/或亲油表面的缺点。

10 本发明的另一个目的是提供这种超浸润表面的制备方法，通过该方法可以简便地制备超浸润表面，并且所述方法可容易工业化。

通过根据本发明的超浸润聚丙烯表面及其制备方法实现了所述目的。

根据本发明，预料不到地发现，将具有微纳结构的聚丙烯表面与例如有机酸及有机酸衍生物、乙烯基硅烷等的亲水性单体在微波辐照下，在不添加引发剂的情况下进行接枝反应，任选地进一步盐化，可以得到超亲水的表面；还可以进一步接枝例如乙烯基硅油、苯乙烯等亲油性单体，由此进一步提高超亲水表面的亲油性，甚至可以实现超双亲表面。

因此，根据本发明的第一方面，本发明提供一种超浸润表面，其为接枝有亲水性侧基的具有微纳结构的聚丙烯表面，其中所述超浸润表面是至少超亲水的并且所述超浸润表面不含有引发剂残留物。

20

本文中使用的术语“表面”是指固体与空气的界面。

根据本发明的表面是超浸润表面。本文中使用的术语“超浸润”是指超亲水、超亲油或者超双亲（超亲水并且超亲油）的性质。本文中使用的术语“超亲水”是指表面的水接触角小于或等于 10° ，优选小于或等于 5° ，更优选小于或等于 1° ，最优选达到约 0° ，尤其是在约 0.5s 内达到上述角度。本文中使用的术语“超亲油”是指表面的油接触角小于或等于 10° ，优选小于或等于 5° ，更优选小于或等于 1° ，最优选达到约 0° ，尤其是在约 0.5s 内达到上述角度。所述接触角采用接触角测试仪，以动态接触角测量模式，使用水滴或者油滴（例如白油或花生油油滴）测定。

25

根据本发明的超浸润表面的水接触角可达到小于或等于 10° ，优选小于或等于 8° ，更优选小于或等于 5° ，再更优选小于或等于 1° ，最优选约 0° ，尤其是在约 0.5s 内达到上述

30

角度。

本发明的超浸润表面可以依附于基底上，也可以是自支撑型、独立的产品。

由于本发明的超浸润表面通过在微波辐照下，在不添加引发剂的情况下进行接枝反应而制备，因此本发明的超浸润表面不含有引发剂残留物。本文中使用的术语“引发剂”是指本领域常用于引发单体的聚合反应（包括接枝反应）的物质，例如自由基型引发剂，包括过氧化物引发剂，如有机过氧化物引发剂（例如过氧化二异丙苯）和无机过氧化物引发剂；和偶氮引发剂及氧化还原引发剂等；还有光敏引发剂（或光敏剂），例如二苯甲酮。

根据本发明的超浸润表面为接枝有亲水性侧基的具有微纳结构的聚丙烯表面。本文中使用的术语“微纳结构”为具有微米或纳米尺度的特征尺寸、按照特定方式排布的功能结构，所述的功能结构包括孔状结构或其他形状结构；通常这个微纳结构的特征尺寸在1nm-100 μ m范围内。所述特征尺寸是指微纳结构的特征结构的平均尺寸。

作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面可以是各种带有微纳结构的聚丙烯表面，并且可采用现有技术中已有的制备方法制备。所述聚丙烯表面的微纳结构的特征尺寸为1nm-100 μ m。例如可采用各种聚丙烯微孔表面，优选采用热致相分离工艺制备的聚丙烯微孔平面。还可以采用现有技术的光刻技术、飞秒激光加工技术、等离子刻蚀技术、静电纺丝法、纳米压印、纳米铸造和超精密微铣技术等实现聚丙烯表面微纳结构的加工。具体地，例如使用表面具有微纳结构的金属模具，在聚丙烯表面压出微纳结构。或者，使用电弧等方式在聚丙烯表面制备出微纳结构等。

作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面可以是独立的制品或存在于基底上。所述基底可以主要由聚丙烯构成。所述基底例如为膜、薄片、板材或模塑制品。

在一种实施方案中，作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面可以是聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜或者聚丙烯中空纤维微孔膜。

所述聚丙烯多孔膜可以具有小于100 μ m，优选为10nm-80 μ m的平均孔径，并且所述聚丙烯多孔膜的孔隙率可以为50-90%，优选为60-80%。所述平均孔径通过使用扫描电镜对微孔表面进行观测，统计孔径数据，并做孔径分布图来测定。所述孔隙率使用压汞法（MIP）测定。

本文中所用的术语“聚丙烯”包括丙烯的均聚物和共聚物及其混合物。

根据本发明接枝的亲水性侧基可包含由亲水性单体形成的单元，例如包含由一种或多种含有选自氧、硫、氮、硅和卤素及其组合的杂原子或其取代基并且含有碳碳双键的单体形成的单元。

所述亲水性侧基优选为含有选自氧、硫、氮、硅和卤素及其组合的杂原子或其取代基并且含有碳碳双键的单体侧基。所述亲水性侧基的单体优选为有机酸、有机酸的衍生物、乙烯基硅烷中的至少一种。所述有机酸的衍生物可包括有机酸的酸酐、酯、盐中的至少一种。所述的有机酸包括但不限于羧酸、磺酸、亚磺酸、硫羧酸(RCOSH)等。

- 5 所述的亲水性侧基的单体进一步优选包括选自以下的有机酸和有机酸的衍生物：马来酸酐、马来酸酐衍生物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸衍生物(例如甲基丙烯酸缩水甘油酯)、乙酸乙烯酯、烯基磺酸及其衍生物(例如 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯磺酸、乙烯基苯磺酸、烯基磺酸等)、乙烯基苯甲酸、衣康酸、油酸、花生烯酸及其组合以及它们的成盐形式；最优选马来酸酐、马来酸酐衍生物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸衍生物及其组合以及它们的成盐形式；最优选马来酸酐及其成盐形式。

所述乙烯基硅烷可以为式(1)所示的化合物中的一种或多种：



其中 $n=0$ 至 3，每个 X 相同或不同地独立地表示氯基、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基。

所述乙烯基硅烷优选为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷中的至少一种。

- 15 优选地，所述亲水性侧基包含由有机酸的盐形成的单元或由这样的单元组成。

在一种优选的实施方案中，所述聚丙烯表面可同时接枝有亲油性侧基来进一步改进所述表面的亲油性。优选地，改性后，超浸润表面的油接触角可达到小于 90° ，优选小于或等于 10° ，更优选小于或等于 5° ，再更优选小于或等于 1° ，最优选达到约 0° ，优选在约 0.5s 内达到上述角度。

- 20 所述亲油性侧基可包含由亲油性单体形成的单元。所述亲油性单体优选包括乙烯基硅油、苯乙烯中的至少一种。所述亲油性侧基优选选自乙烯基硅油侧基和苯乙烯侧基及其组合。

- 25 所述乙烯基硅油通常是指带有乙烯基基团并且在室温下为液体的聚硅氧烷，主要是指中间链段或者两端带有乙烯基的线形聚二甲基硅氧烷。所述乙烯基硅油可作为大分子单体使用。

所述乙烯基硅油可选自端乙烯基硅油和高乙烯基硅油及其组合，优选可为甲基乙烯基硅油、乙烯基含氢硅油、二乙烯基硅油中的至少一种。

- 30 根据本发明的超浸润表面的水接触角比未改性处理前的聚丙烯表面的水接触角明显更小。根据本发明在将具有微纳结构的聚丙烯表面接枝亲水性侧基后，所得的超浸润表面可达到超亲水的效果。同时，该聚丙烯表面可以进一步接枝亲油性单体进行亲油性改性，

进一步提高超亲水表面的亲油性，该亲油性相比未改性的聚丙烯表面以及仅亲水改性的聚丙烯表面都有所提高。

在所述聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜或者聚丙烯中空纤维微孔膜的情况下，在根据本发明接枝亲水性侧基后，所述膜可达到超亲水的效果，同时水通量也大幅提高。经亲水改性的膜可进一步接枝乙烯基硅油等亲油性单体，由此所述膜的亲油性也进一步提高，其油通量相比未改性的膜以及仅亲水改性的膜都有所提高。

在根据本发明的第二方面中，本发明提供根据本发明的超浸润表面的制备方法，包括将用于形成侧基的单体在不存在引发剂的情况下，任选地在加入无机微波吸收介质的情况下，通过微波辐照与作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面进行接枝反应。在该接枝反应过程中可以不使用辅助接枝单体。

本文中使用的术语“微波”是指频率为 300MHz-300GHz 的电磁波。

在根据本发明的方法中，可将包括所述亲水性侧基的单体在内的组分、或者将包括所述亲水性侧基的单体和所述亲油性侧基的单体在内的组分，与聚丙烯表面在不加接枝引发剂的情况下使用微波辐照进行接枝反应而得到所述超浸润表面。

当组分不包括亲油性侧基的单体时，任选并且优选加入无机微波吸收介质；当组分包括亲油性侧基的单体时，加入无机微波吸收介质。

当所述亲水性侧基的单体为有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种时，所述方法可进一步包括将接枝反应后所得产物与碱反应的步骤（即所谓的盐化步骤）。

本发明的制备方法中，微波辐照接枝反应可以只包括亲水性侧基的微波辐照接枝反应；或者既包括亲油性侧基的微波辐照接枝反应又包括亲水性侧基的微波辐照接枝反应，两种侧基的微波辐照接枝反应可以同时发生，也可先后发生，顺序不限。

所述的盐化步骤为任选的步骤。当在聚丙烯表面接枝上有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种侧基时，可进行这样的盐化步骤，但是不限于其是否在亲油性侧基的微波辐照接枝反应的前后或其过程中进行，即可以在对亲水性侧基的单体为有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种时的接枝聚丙烯表面进行亲油性侧基微波辐照接枝的同时加入碱对上述亲水性侧基进行盐化。

本发明的制备方法具体可包括以下方案中的任一种：

1) 包括将所述聚丙烯表面与所述亲水性侧基单体和/或其溶解在溶剂中的溶液接触混合，其中任选加入无机微波吸收介质；之后将所得的混合物在不加接枝引发剂的情况下微波辐照接枝；其中所述混合物任选地还包含亲油性侧基的单体和/或其溶解在溶剂中的溶

液，以及无机微波吸收介质；

2) 包括将所述聚丙烯表面与所述亲水性侧基单体和/或其溶解在溶剂中的溶液接触混合，其中任选加入无机微波吸收介质；之后将所得的混合物在不加接枝引发剂的情况下微波辐照接枝；然后将所得接枝产物与所述亲油性侧基单体和/或其溶解在溶剂中的溶液以及无机微波吸收介质混合，在不加接枝引发剂的情况下微波辐照接枝；

3) 包括将所述聚丙烯表面与所述亲油性侧基单体和/或其溶解在溶剂中的溶液以及无机微波吸收介质接触混合，之后将所得的混合物在不加接枝引发剂的情况下微波辐照接枝；然后将所得接枝产物与所述亲水性侧基单体和/或其溶解在溶剂中的溶液在任选加入无机微波吸收介质的情况下混合，在不加接枝引发剂的情况下微波辐照接枝；

4) 在以上所述三种方案的任一种基础上，当所述亲水性侧基的单体为有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种时，还包括将接枝了有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种侧基的聚丙烯表面与碱和/或碱的水溶液接触混合的步骤（即所谓的盐化步骤）。

由于在本发明的制备方法中不添加引发剂或接枝引发剂，因此通过该制备方法获得的本发明的超浸润表面中不含有引发剂残留物。所述引发剂是指本领域中用于引发单体的聚合反应（包括接枝反应）的物质，例如自由基型引发剂，包括过氧化物引发剂和偶氮引发剂及氧化还原引发剂等，还有光敏引发剂（或光敏剂），例如二苯甲酮。过氧化物引发剂又可分为有机过氧化物引发剂（例如过氧化二异丙苯）和无机过氧化物引发剂。所述引发剂尤其是指各种用于聚丙烯接枝功能单体的引发剂，例如过氧化二异丙苯等。现有技术的接枝方法中为了聚丙烯能与单体接枝，通过引发剂使聚丙烯的叔碳脱氢，但引发剂实际上不仅可以脱氢，还造成聚丙烯大量的 β 断链反应，也就是反应太剧烈，不可控，从而影响接枝聚丙烯的力学性能。本发明的制备方法无需添加引发剂即可在聚丙烯表面上接枝有机酸、有机酸衍生物、乙烯基硅烷、乙烯基硅油、苯乙烯等侧基。因此，本发明所得到的超浸润表面不含引发剂残留物，保证了聚丙烯表面的力学性能不受不利影响。

本发明的制备方法中使用的所述亲水性侧基的单体可以是各种亲水性单体，具体如上文所述。所述亲水性侧基的单体用量可以为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%。

本文中，当作为接枝基础物的所述聚丙烯表面是独立的制品时，如果制品的厚度小于或等于 1mm，则所述聚丙烯表面的用量按照制品的总重量计算；如果制品的厚度大于 1mm，则所述聚丙烯表面的用量按照 1mm 厚度的制品的重量计算。当作为接枝基础物的所述聚丙烯表面存在于基底上时，所述聚丙烯表面的用量按照包含所述聚丙烯表面在内的

基底整体沿着从所述聚丙烯表面向基底内部的方向，从接触空气的表面到厚度 1mm 处的重量计算；如果包含所述聚丙烯表面在内的基底整体厚度小于或等于 1mm，则按照包含所述聚丙烯表面在内的基底整体的总重量计算。

所述亲水性侧基的单体既可以与聚丙烯表面或接枝亲油单体的聚丙烯表面直接接触混合，也可以为了混合效果更好采用亲水性侧基的单体在一种或多种溶剂中的溶液进行混合。所述溶剂的用量只要能够溶解所述单体形成溶液即可，优选亲水性侧基的单体溶液中所述单体与其溶剂的重量比为 (0.1-100):100，优选 (0.5-50):100，更优选 (1-30):100。所述单体溶液的用量优选可以完全覆盖聚丙烯表面，更便于两者的充分接触混合。

用于溶解亲水性侧基单体的溶剂可选自水、有机溶剂中的至少一种；优选包括醇、酮、酯、水中至少一种，更优选丙酮或乙醇。

本发明的制备方法中使用的所述亲油性侧基的单体可以是各种亲油性单体，具体如上文所述。所述亲油性侧基的单体用量可以为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-30 重量%；优选为 1-20 重量%。

所述亲油性侧基的单体既可以与聚丙烯表面或接枝亲水单体的聚丙烯表面直接接触混合，也可以为了混合效果更好采用亲油性侧基的单体在一种或多种溶剂中的溶液进行混合。溶剂的用量只要能够溶解所述单体形成溶液即可，优选所述亲油性侧基单体与溶剂的重量比可以在 (0.1-100):100，优选 (0.5-50):100，更优选 (1-30):100。所述单体溶液的用量优选可以完全覆盖所述聚丙烯表面，更便于两者的充分接触混合。

用于溶解亲油性侧基单体的溶剂可选自水、有机溶剂中的至少一种；优选包括醇、酮、酯、水中至少一种，更优选丙酮或乙醇。

本发明的制备方法中，当聚丙烯表面只接枝亲水性侧基时，其单体与聚丙烯表面的混合物中可以不加入无机微波吸收介质，但是优选加入无机微波吸收介质以提高接枝效率。当聚丙烯表面需要接枝亲油性侧基时，由于所述亲油性侧基的单体普遍在微波下升温不超过 200℃，不能很好地进行接枝反应。因此需要加入无机微波吸收介质以促进微波下的接枝反应。

所述无机微波吸收介质可采用各种可以吸收微波的无机物，优选包括金属氢氧化物、金属盐、金属氧化物、石墨类材料、铁电类材料、黄铜矿、电解石中的至少一种。

所述金属氢氧化物可以为氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物中的至少一种；所述金属盐可选自硝酸铵、

硝酸钾、硝酸钠、硝酸钡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸铝、硝酸锰、硝酸锌、硝酸铁、硝酸亚铁、硝酸铜、硝酸银、氯化铵、氯化钾、氯化钠、氯化钡、氯化钙、氯化镁、氯化铝、氯化锰、氯化锌、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸银、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、磷酸二氢钾、钛酸钡、钛酸锶、钛酸铜钙中的至少一种；所述金属氧化物可选自三氧化二铁、四氧化三铁中的至少一种；所述石墨类材料可选自炭黑、石墨粉、石墨烯、氧化石墨烯的还原产物（还原剂例如为抗坏血酸）、碳纳米管、活性炭中的至少一种。

所述无机微波吸收介质的单次用量可以为聚丙烯表面用量的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%。所述无机微波吸收介质的单次用量是指，本发明的制备方法中可包括一次或若干次微波辐照，如果其中加入无机微波吸收介质，则所述用量是在单次微波辐照时的加入量。

所述无机微波吸收介质既可以加入与聚丙烯表面或接枝聚丙烯表面接触混合，也可以为了混合效果更好，采用加入溶解或分散于一种或多种溶剂中得到的无机微波吸收介质溶液或分散体进行接触混合。为了使得无机微波吸收介质更好地分散混合在（接枝）聚丙烯表面上，优选无机微波吸收介质与（接枝）聚丙烯表面的混合和与其他组分比如单体的混合分步进行，即（接枝）聚丙烯表面可以单独与单体组分混合、烘干，然后烘干后的混合物再与无机微波吸收介质或其溶液或其分散体中至少之一混合。

所述溶解或分散微波吸收介质的溶剂用量只要能够溶解无机微波吸收介质形成无机微波吸收介质溶液、或是能够使得无机微波吸收介质充分均匀分散形成分散体即可。所述无机微波吸收介质溶液或分散体中无机微波吸收介质与溶剂的重量比优选可以在（0.1-100）:100，更优选（0.5-50）:100，最优选（1-30）:100 范围内。

所述无机微波吸收介质溶液或分散体的用量优选使得可以完全覆盖包括（接枝）聚丙烯表面在内的原料混合物，从而便于原料的充分接触混合和反应。

所述无机微波吸收介质溶液或分散体中的溶剂选自水、有机溶剂中的至少一种；优选包括醇、酮、酯、水中至少一种，更优选醇、水。

为了保障无机微波吸收介质能够与溶剂形成充分分散稳定的分散体，可以在所述无机微波吸收介质分散体中加入现有技术中常用的表面活性剂。一般可以选用聚氧乙烯型、多元醇型等表面活性剂，用量通常可以为无机微波吸收介质的 0.1-100 重量%。

所述盐化步骤中使用的碱可选自可以使得聚丙烯表面接枝的有机酸侧基、其酸酐侧

基、其酯侧基的任一种盐化的碱；优选为氢氧化物。

所述氢氧化物优选为金属氢氧化物和氨水中的至少一种；其中金属氢氧化物优选为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、
5 稀土氢氧化物中的一种或几种，优选氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙中的一种或几种。

所述碱（例如氢氧化物）的用量可以为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%。

为了使所述的碱与接枝聚丙烯表面接触混合，可以选择直接加入碱进行接触混合，也
10 可以为了便于混合充分，优选以碱的水溶液形式进行充分混合。用于溶解碱的水的用量也是只要能够溶解碱形成水溶液的即可。碱的水溶液中碱与水的重量比可以优选在（0.1-100）:100，更优选（0.5-50）:100，最优选（1-30）:100。所述碱的水溶液的量优选可以完全覆盖接枝聚丙烯表面，以便于两者的充分接触混合和反应。

可将所述碱和/或碱的水溶液与接枝聚丙烯表面充分混合并同时反应，其为通常的酸碱
15 反应，其反应时间无特殊要求，直至充分反应即可。一般是在碱和/或水溶液添加完毕后进一步接触混合并同时反应一段时间即可，比如可以在 30 分钟以内，优选 5-10 分钟。对反应温度及压力都无限制，一般可为常温常压。

本发明的制备方法中的微波辐照过程可在各种微波反应器中进行。可以采用任何合适的辐照功率进行所述微波辐照过程，并持续任何合适的时间，只要可在聚丙烯表
20 面上实现合适的接枝改性效果并由此实现根据本发明的超浸润性质。例如，辐照功率可以为 100w-2000w，优选为 500-1000w，更优选 600w-800w；辐射时间可以为 1s-120min，优选 1min-30min，再优选 3min-10min。

所述的微波辐照可优选在惰性气氛下进行。所述惰性气氛可以采用惰性的气体，优选包括氮气、氦气、氩气中的一种或几种，更优选氮气。

25 本发明制备方法中，上文所述的混合优选在真空条件下进行。所述混合包括亲水性侧基的单体和/或其溶液与（接枝）聚丙烯表面的接触混合、亲油性侧基单体和/或其溶液与（接枝）聚丙烯表面的接触混合、接枝聚丙烯表面与碱和/或碱水溶液的接触混合等。

对于本身带有微孔等微纳结构的聚丙烯表面来说，真空有利于接枝的单体和/或碱等其他组分与其接触混合的更充分，促进接枝单体和/或碱等其他组分进入到聚丙烯表
30 面的微纳结构中，更有利于反应进行。

本发明制备方法中，所述的接触混合可采用各种混合方法和设备进行，混合条件也为常用条件，只要能够实现各物料充分均匀混合即可；比如可以将包含除了聚丙烯表面以外的包括所述单体在内的其他组分的原料或其溶液、分散体等涂覆、滴加、浸润、覆盖在所述聚丙烯表面实现接触混合。

5 优选地，将包括所述单体与（接枝）聚丙烯表面在内的组分的混合物在微波辐照前进行干燥处理。

优选地，所述微波辐照接枝后的产物可使用溶剂清洗，以去除未反应的单体或者以及不参加反应的无机微波吸收介质，并优选在清洗后进一步干燥处理。

10 所述的对微波辐照后的产物的清洗没有特殊限制，只要能够将残余的单体或者无机微波吸收介质去除即可。可采用通常的清洗方法。比如在微波后在高温的情况下立即使用体积超过聚丙烯表面的溶剂浸泡一定时间（比如 5-15 分钟），然后使用过滤装置去除多余水分；重复多次（比如 2-6 次）浸泡、过滤即得到清洗干净的超浸润表面。

所述盐化步骤的产物（即接枝反应产物与碱反应后的产物）优选可使用溶剂清洗，以去除未与接枝聚丙烯表面反应的碱，并优选在清洗后进一步干燥处理。

15 所述对盐化后产物的清洗没有特殊限制，只要能够将残余的碱去除即可，可采用通常的清洗方法。比如在盐化反应后立即使用体积超过接枝聚丙烯表面的溶剂浸泡一定时间（比如 5-15 分钟），然后使用过滤装置去除多余水分；重复多次（比如 2-6 次）浸泡、过滤即得到清洗干净的双亲性聚丙烯表面。

20 所述的清洗用溶剂可选自水、有机溶剂中的至少一种；优选包括醇、酮、酯、水中至少一种，更优选醇、水。

所涉及的干燥处理可采用各种常规干燥方法，包括但不限于如鼓风干燥、常温干燥等。优选的干燥温度以不使聚丙烯发生熔融的温度为宜，例如不超过 160℃。

25 在本发明的第三方面，本发明提供一种制品，其由根据本发明的超浸润表面构成，或者包含根据本发明的超浸润表面。所述制品可以是膜、薄片、板材或者模塑制品，例如聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜或聚丙烯中空纤维微孔膜，待粘接的塑料制品、待喷涂的食品袋外包装、待喷涂的汽车保险杠等。所述制品可以主要由聚丙烯构成。

30 在本发明的第四方面，本发明提供根据本发明的超浸润表面或包含该超浸润表面的制品在粘接（例如塑料制品粘接等）、喷涂（例如食品袋外包装的喷涂、汽车保险杠的喷涂等）领域，或油水分离、水处理、生物、医药、能源领域中的应用。相应地，本发明也提供应用根据本发明的超浸润表面或制品的粘接、喷涂、油水分离或水处理方法，例如用于

制备粘接塑料制品、喷涂食品袋外包装、喷涂汽车保险杠。

例如，根据本发明获得的双亲聚丙烯多孔膜尤其可用于油水分离、水处理，生物、医药、能源等领域。

5 本发明的超浸润表面能达到超亲水，甚至可以达到超双亲。本发明采用将有机酸及有机酸衍生物等亲水性的单体与聚丙烯表面使用微波辐照在不添加引发剂的情况下进行接枝反应甚至包括进一步的盐化获得了超亲水的聚丙烯表面，又因聚丙烯本身亲油，所以此时已形成了亲油并且超亲水的表面；任选地再进一步与乙烯基硅油等亲油性单体使用微波辐照在不添加引发剂的情况下进行接枝反应，进一步提高了超浸润表面的亲油性，甚至可获得超双亲的超浸润表面。聚丙烯在微波环境下是微波透明的（微波辐照下很少或者不吸收微波，因此在微波辐照下不发热）。所述作为接枝单体的有机酸及有机酸衍生物等单体在微波的条件下会吸收微波而升温达 200℃ 及以上，并产生自由基；同时高温也会引发附近聚丙烯分子链产生自由基，因此会与聚丙烯充分发生接枝反应，进而获得接枝聚丙烯表面。而同时这样的不添加引发剂的微波接枝反应可以大幅避免添加引发剂接枝时的聚丙烯的 β 断链反应，从而不降低聚丙烯的分子量。

15 当将接枝有有机酸或其酸酐或其酯之一侧基的聚丙烯再与氢氧化物等的碱反应时，接枝聚丙烯表面变成有机酸盐接枝聚丙烯表面，这进一步提高了聚丙烯表面的亲水性。对于聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜、聚丙烯中空纤维微孔膜等，这还大幅提高了水通量。

20 在对超亲水聚丙烯表面进一步亲油改性的情况下，由于乙烯基硅油等亲油性单极性较低，其在微波辐照下吸收微波升温不能够达到很高温度（微波场中的温度升高至小于 200℃），从而不能有效地引发附近聚丙烯分子链产生自由基，因此需要添加无机微波吸收介质来帮助聚丙烯产生自由基进而与乙烯基硅油单体发生接枝反应。无机微波吸收介质不与聚丙烯表面及单体反应，因此仅作为接枝反应热源，不影响聚丙烯表面性能。无机微波吸收介质的添加，对于不吸收微波的单体，可以帮助其接枝在聚丙烯上；对于本身吸收微波的单体，可以帮助提高其接枝效率。本发明利用微波的选择性加热，加热无机微波吸收介质，其微波下升温可达到的温度在 200℃ 以上，可达到聚丙烯熔点附近，这个温度下聚丙烯不至于断链，但是聚丙烯叔碳可以脱氢，因此会发生接枝反应但不会造成断链反应。接枝乙烯基硅油等亲油性单体后，超亲水聚丙烯表面的亲油性进一步提高。

同时，由于本发明中使用的聚丙烯表面具有微纳结构，该结构中存在的毛细作用进一步提高了表面的亲水和亲油的效果。

本发明的制备方法工艺简单，易操作。这样的改性方法适用于各种聚丙烯表面；设备简单，成本低，易于工业化。所得超浸润表面的超浸润性质持久稳定，且无残留接枝单体、无残留碱、无引发剂残留等。制备过程中接枝后的聚丙烯分子量不下降。对于聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜、聚丙烯中空纤维微孔膜等，接枝改性后的膜的水通量或水通量和油通量两者都大幅提高。

具体实施方式

下面结合实施例，进一步举例说明本发明。但是，本发明的范围不受这些实施例的限制，而是本发明的范围在所附的权利要求书中提出。

1. 测量方法

1) 接触角测试方法：

采用德国 KRUSS 公司 EASY DROP 接触角测试仪，测量范围 1-180°，分辨率±0.1°，采用动态接触角测量模式，每次固定体积为 2μL 的去离子水滴或者油滴（白油油滴或花生油油滴），滴于待测表面上，取计算的初始（在 0.5s 内）接触角为该表面的接触角测量值，平行测量 6 次，计算平均值。当测量值低于仪器的测量下限(1°)时，数据记录为 0。

所述白油购自天马（克拉玛依）石油公司；所述花生油购自山东鲁花集团有限公司。

2) 表面的接枝侧基含量测定方法：使用日本日立公司 S4800 扫描电镜的能谱配件对待测表面的接枝成分主要元素的含量进行测量；并通过接枝物分子式反推接枝物在该表面的含量作为表面接枝率。由于该含量是表面含量（通常是指从物体表面起 1-2mm 的厚度中的含量），故该含量比单体在原料中的含量偏高。

3) 水、油通量测试方法：取 5 片待测表面，例如聚丙烯多孔膜，使用冷冻切片刀去除皮层，制作成膜组件。在常压下采用去离子水、三氯甲烷及花生油过滤 30min，得到的值为所述表面或膜的水、油通量。

4) 平均孔径和微孔平均尺寸的测定方法：使用扫描电镜（日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜，放大倍率：5000）对孔或微孔表面进行观测，统计孔径数据，并做孔径分布图确定平均孔径和微孔平均尺寸。

孔隙率使用压汞法（MIP）测定，其中使用压汞仪（Poremaster-33, Quantachrome, 美国）。

2. 实施例及对比例中所用原料和设备

1) 具有微纳结构的聚丙烯表面样品

表面样品 1: 聚丙烯平板膜, 天津膜天膜工程技术有限公司 (平均孔径 $0.8\mu\text{m}$, 孔隙率 80%), 在膜的一面使用环氧树脂胶水 (3M 公司 DP100NS) 封涂, 另一面在液氮氛围中, 使用 Leica CM3600 冷冻切片机去除膜的皮层即得到聚丙烯微孔表面样品 1, 其表面的微孔平均尺寸为 $0.8\mu\text{m}$ 。

表面样品 2: 使用聚丙烯树脂 (T30S 齐鲁石化, $\text{MI}=3\text{g}/10\text{min}$) 注射出 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 厚度 1mm 的薄片, 使用微小型超精密微细铣削机床, 制备出具有微米结构的表面, 具体为沿薄片表面横向纵向分别铣削, 得到平均上表面尺寸为 $0.5\mu\text{m}$ 的表面微纳结构。

表面样品 3: 使用聚丙烯树脂 (T30S 齐鲁石化, $\text{MI}=3\text{g}/10\text{min}$) 注射出 $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 厚度 1mm 的薄片, 使用纳米压印机, 制备出具有纳米结构的表面, 具体为压印出平均尺寸为 80nm 小坑及凸起的表面微纳结构。

表面样品 4: 聚丙烯多孔膜 (天津膜天膜工程技术有限公司, 规格 1: 平均孔径 $0.8\mu\text{m}$, 孔隙率 80%)。

表面样品 5: 聚丙烯多孔膜 (天津膜天膜工程技术有限公司, 规格 2: 平均孔径 $0.22\mu\text{m}$, 孔隙率 45%)。

2) 马来酸酐 (西陇科学股份有限公司), 丙烯酸 (国药集团化学试剂有限公司)、甲基丙烯酸 (国药集团化学试剂有限公司)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠 (西陇科学股份有限公司)、氢氧化钾 (西陇科学股份有限公司)、氢氧化钙 (西陇科学股份有限公司)、丙酮 (西陇科学股份有限公司)、氯化钠 (国药集团化学试剂有限公司)、乙烯基硅油 (甲基乙烯基硅油, 山东大易化工有限公司, 牌号: DY-V401, 直链型, 分子式: $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$)、乙烯基含氢硅油 (山东大易化工有限公司, 牌号: DY-H202, 分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)、二乙烯基硅油 (山东大易化工有限公司, 牌号: DY-V421, 直链型, 分子式: $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m[(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})$)、氯化钠 (国药集团化学试剂有限公司)、氧化石墨烯 (GO) 水溶液 (南京吉仓纳米科技有限公司, 浓度为 1 wt%)、抗坏血酸 (百灵威公司)、乙烯基三甲氧基硅烷 (东京化成工业株式会社)、苯乙烯 (国药集团化学试剂有限公司)。

其他各种原料来自市售。

3) 微波设备: SINEO (新仪) 多功能微波合成萃取仪, 型号: UWave-2000。

实施例 1

按聚丙烯表面样品 (表面样品 1) 100 质量份计, 将马来酸酐 (5 质量份) 溶解在丙酮 (50 质量份) 中得到马来酸酐丙酮溶液; 将氢氧化钠 (5 质量份) 溶解在去离子水 (50 质量份) 中得到氢氧化钠水溶液; 将马来酸酐丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合, 之后将混合物烘干 (80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的马来酸酐与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照 (功率 700W) 5min; 微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体, 然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的马来酸酐接枝聚丙烯表面样品; 将氢氧化钠水溶液在真空条件下与烘干的马来酸酐接枝聚丙烯表面样品充分接触混合, 氢氧化钠水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干, 得到接枝马来酸钠的聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计, 将乙烯基硅油 (5 质量份) 溶解在乙醇 (50 质量份) 中得到乙烯基硅油乙醇溶液; 将氯化钠 (5 质量份) 溶解在去离子水 (50 质量份) 中得到氯化钠水溶液; 将乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述所得的接枝马来酸钠聚丙烯表面样品上充分接触混合, 之后将混合物烘干 (80°C 鼓风干燥烘箱烘干); 将烘干后干燥的乙烯基硅油和接枝马来酸钠聚丙烯表面样品的混合物与氯化钠水溶液充分接触混合, 之后将混合物烘干 (80°C 鼓风干燥烘箱烘干); 将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照 (功率 700W) 5min; 微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基硅油单体以及氯化钠, 然后将所得聚丙烯表面样品置于 80°C 鼓风干燥箱烘干, 得到接枝马来酸钠和乙烯基硅油侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 2

按聚丙烯表面样品 (同实施例 1) 100 质量份计, 将马来酸酐 (5 质量份) 溶解在丙酮 (50 质量份) 中得到马来酸酐丙酮溶液; 将氢氧化钠 (5 质量份) 溶解在去离子水 (50 质量份) 中得到氢氧化钠水溶液; 将马来酸酐丙酮溶液在真空的条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合, 之后将混合物烘干 (80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的马来酸酐与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照 (功率 700W) 5min;

微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体，然后其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的马来酸酐接枝聚丙烯表面样品；将氢氧化钠水溶液在真空条件下加入至烘干的马来酸酐接枝聚丙烯表面样品充分接触混合，氢氧化钠水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干，得到接枝马来酸钠侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 3

按所述聚丙烯表面样品（同实施例 1）100 质量份计，将乙烯基硅油（9 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（4 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的乙烯基硅油与聚丙烯表面样品的混合物与氯化钠水溶液充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝乙烯基硅油侧基的聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将丙烯酸（9 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钾（6 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液；将丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到接枝聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的丙烯酸与接枝聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的丙烯酸单体，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的接枝有丙烯酸和乙烯基硅油接枝聚丙烯表面样品；将氢氧化钾水溶液在真空条件下加入至烘干的接枝有丙烯酸和乙烯基硅油的聚丙烯表面样品充分接触混合，氢氧化钾水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干，得到接枝有丙烯酸钾和乙烯基硅油侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 4

按聚丙烯表面样品（同实施例 1）100 质量份计，将丙烯酸（9 质量份）溶解在丙酮

(50 质量份)中得到丙烯酸丙酮溶液;将氢氧化钾(6 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钾水溶液;将丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 1000W) 3min;微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的丙烯酸单体,然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的丙烯酸接枝聚丙烯表面样品;将氢氧化钾水溶液在真空条件下加入至烘干的丙烯酸接枝的聚丙烯表面样品充分接触混合,氢氧化钾水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干,得到接枝丙烯酸钾侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

对比例 1

将聚丙烯表面样品(同实施例 1)直接进行测试,聚丙烯表面的水、油接触角数据见表 1。

实施例 5

按聚丙烯表面样品(表面样品 2) 100 质量份计,将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(10 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液;将氢氧化钾(6 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钾水溶液;将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 1000W) 3min;微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体,然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝聚丙烯表面样品;将氢氧化钾水溶液在真空条件下与烘干的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝的聚丙烯表面样品充分接触混合,氢氧化钾水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干,得到接枝有 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾的聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计,将乙烯基含氢硅油(9 质量份)溶解在乙醇(50 质量份)中得到乙烯基含氢硅油乙醇溶液;将氯化钠(4 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氯化钠水溶液;将乙烯基含氢硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾的聚丙烯表面样品上充分接触混合,之后将混合物烘干(80°C

鼓风干燥烘箱烘干)；将烘干后干燥的乙烯基含氢硅油与接枝聚丙烯表面样品的混合物与氯化钠水溶液充分接触混合，之后将混合物烘干(80℃鼓风干燥烘箱烘干)；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 1000W) 3min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基含氢硅油单体以及氯化钠，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝有 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾和乙烯基含氢硅油侧基的超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 6

按聚丙烯表面样品(同实施例 5) 100 质量份计，将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(10 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液；将氢氧化钾(6 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钾水溶液；将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液在真空条件下加入到聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干(80℃鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 1000W) 3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体，然后其置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝聚丙烯表面样品；将氢氧化钾水溶液在真空条件下加入至烘干的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝的聚丙烯表面样品充分接触混合，氢氧化钾水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝有 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾侧基的超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 7

按聚丙烯表面样品(同实施例 5) 100 质量份计，将甲基丙烯酸(10 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钙(8 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钙水溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干(80℃鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 2000W) 1min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品；将氢氧化钙水溶液在真空条件下加入至烘干的甲

基丙烯酸接枝的聚丙烯表面样品充分接触混合，氢氧化钙水溶液加入完后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝甲基丙烯酸钙的聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将二乙烯基硅油（8 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到二乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（6 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将二乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述接枝甲基丙烯酸钾的聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的二乙烯基硅油与接枝聚丙烯表面样品的混合物与氯化钠水溶液充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 2000W）1min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的二乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸钙和二乙烯基硅油侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 8

按聚丙烯表面样品（同实施例 5）100 质量份计，将甲基丙烯酸（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钙（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 2000W）1min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品；将氢氧化钙水溶液在真空条件下加入至烘干的甲基丙烯酸接枝的聚丙烯表面样品充分接触混合，氢氧化钙水溶液加入后再混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝甲基丙烯酸钙侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

对比例 2

将聚丙烯表面样品（同实施例 5）直接进行测试，聚丙烯表面的水、油接触角数据见表 1。

实施例 9

按聚丙烯表面样品（表面样品 3）100 质量份计，将甲基丙烯酸（6 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将二乙烯基硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到二乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（6 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将二乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述甲基丙烯酸接枝的聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的二乙烯基硅油和接枝聚丙烯表面样品的混合物与氯化钠水溶液充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的二乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸和二乙烯基硅油的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 10

按聚丙烯表面样品（同实施例 9）100 质量份计，将甲基丙烯酸（1 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将甲基乙烯基硅油（2 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到甲基乙烯基硅油乙醇溶液；将氧化石墨烯（GO）水溶液（10 质量份）、抗坏血酸（1 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氧化石墨烯（GO）分散体；将甲基乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的甲基乙烯

基硅油和接枝聚丙烯表面样品混合物的粉料与氧化石墨烯（GO）分散体充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干），其中氧化石墨烯、抗坏血酸与去离子水混合形成氧化石墨烯分散体，氧化石墨烯分散体在与甲基乙烯基硅油和接枝聚丙烯表面样品的混合物混合后，在 80℃烘干干燥时，抗坏血酸作为氧化石墨烯的还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯，石墨烯是后续微波辐照接枝的微波吸收介质；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基乙烯基硅油单体以及氧化石墨烯，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸和甲基乙烯基硅油侧基的聚丙烯超浸润表面样品。所得超浸润表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

实施例 11

按聚丙烯表面样品（同实施例 9）100 质量份计，将甲基丙烯酸（7 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将甲基乙烯基硅油（8 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到甲基乙烯基硅油乙醇溶液；将氧化石墨烯（GO）水溶液（3 质量份）、抗坏血酸（0.3 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氧化石墨烯（GO）分散体；将甲基乙烯基硅油乙醇溶液在真空条件下加入到上述甲基丙烯酸接枝聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的甲基乙烯基硅油和接枝聚丙烯表面样品的混合物与氧化石墨烯（GO）分散体充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干），其中氧化石墨烯、抗坏血酸与去离子水混合形成氧化石墨烯分散体，氧化石墨烯分散体在与甲基乙烯基硅油和接枝聚丙烯表面样品的混合物混合后，在 80℃烘干干燥时，抗坏血酸作为氧化石墨烯的还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯，石墨烯是后续微波辐照接枝的微波吸收介质；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基乙烯基硅油单体以及氧化石墨烯，然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸和甲基乙烯基硅油的聚丙烯超浸润表面样

品。所得超浸润表面的水、油接触角数据见表 1。

实施例 12

按聚丙烯表面样品（同实施例 9）100 质量份计，将乙烯基三甲氧基硅烷（9 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到乙烯基三甲氧基硅烷乙醇溶液；将氯化钠（3 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将乙烯基三甲氧基硅烷乙醇溶液在真空条件下加入到所述聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的乙烯基三甲氧基硅烷和聚丙烯表面样品混合物与氯化钠水溶液充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的乙烯基三甲氧基硅烷与聚丙烯表面样品的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基三甲氧基硅烷单体和氯化钠，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的乙烯基三甲氧基硅烷接枝聚丙烯表面样品。

按所述聚丙烯表面样品 100 质量份计，将苯乙烯（8 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到苯乙烯乙醇溶液；将氧化石墨烯（GO）水溶液（4 质量份）、抗坏血酸（0.4 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氧化石墨烯（GO）分散体；将苯乙烯乙醇溶液在真空条件下加入到上述苯乙烯接枝聚丙烯表面样品上充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的苯乙烯和接枝聚丙烯表面样品混合物的粉料与氧化石墨烯（GO）分散体充分接触混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干），其中氧化石墨烯、抗坏血酸与去离子水混合形成氧化石墨烯分散体，氧化石墨烯分散体在与苯乙烯和接枝聚丙烯表面样品的混合物混合后，在 80℃ 烘干干燥时，抗坏血酸作为氧化石墨烯的还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯，石墨烯是后续微波辐照接枝的微波吸收介质；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的苯乙烯单体以及氧化石墨烯，然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝乙烯基三甲氧基硅烷和苯乙烯的双亲聚丙烯表面样品。所得双亲聚丙烯表面的水、油接触角、表面接枝率数据见表 1。

对比例 3

将聚丙烯表面样品（同实施例 9）直接进行测试，聚丙烯表面的水、油接触角数据见表 1。

表 1

	水接触角 (°)	白油接触角 (°)	亲水性侧基 表面接枝率 (%)	亲油性侧基 表面接枝率 (%)
实施例 1	0	0	12.9	24.5
实施例 2	0	61	13.2	/
实施例 3	0	0	14.2	29.9
实施例 4	0	59	14.3	/
对比例 1	122	45	/	/
实施例 5	0	0	12.1	28.6
实施例 6	0	41	11.9	/
实施例 7	0	0	18.2	30.6
实施例 8	0	68	18.3	/
对比例 2	125	41	/	/
实施例 9	0	0	18.6	31.6
实施例 10	0	0	18.3	23.4
实施例 11	0	0	21.2	22.7
实施例 12	0	0	19.8	17.5
对比例 3	131	25	/	/

从表 1 中可以看出, 根据本发明对聚丙烯表面进行亲水接枝改性或进一步亲油接枝改性后得到的超浸润表面, 相比于未改性的聚丙烯表面, 实现了亲水、亲油性均大幅度改进, 所述超浸润表面达到超亲水、亲油, 甚至有些情况下达到超亲水和超亲油(超双亲), 这说明实现了非常有效的对聚丙烯表面的双亲改性。

实施例 13

按聚丙烯多孔膜(规格 1: 平均孔径 0.8 μ m, 孔隙率 80%; 表面样品 4) 100 质量份计, 将马来酸酐(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到马来酸酐丙酮溶液; 将氢氧化钠(5 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钠水溶液; 将马来酸酐丙

酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的马来酸酐与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 700W) 5min;微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体,然后将膜置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的马来酸酐接枝聚丙烯多孔膜;将氢氧化钠水溶液在真空搅拌的条件下与烘干的马来酸酐接枝聚丙烯多孔膜充分混合,氢氧化钠水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干,得到接枝马来酸钠的聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计,将乙烯基硅油(5 质量份)溶解在乙醇(50 质量份)中得到乙烯基硅油乙醇溶液;将氯化钠(5 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氯化钠水溶液;将乙烯基硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述所得的接枝马来酸钠聚丙烯多孔膜中充分混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干);将烘干后干燥的乙烯基硅油和接枝马来酸钠聚丙烯多孔膜混合物的粉料与氯化钠水溶液充分混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干);将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 700W) 5min;微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基硅油单体以及氯化钠,然后将所得聚丙烯多孔膜置于 80°C 鼓风干燥箱烘干,得到接枝马来酸钠和乙烯基硅油侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角,水、油通量,表面接枝率数据见表 2。

实施例 14

按聚丙烯多孔膜(同实施例 13) 100 质量份计,将马来酸酐(5 质量份)溶解在丙酮(50 质量份)中得到马来酸酐丙酮溶液;将氢氧化钠(5 质量份)溶解在去离子水(50 质量份)中得到氢氧化钠水溶液;将马来酸酐丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合,之后将混合物烘干(80°C 鼓风干燥烘箱烘干)。将烘干后干燥的马来酸酐与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照(功率 700W) 5min;微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的马来酸酐单体,然后膜置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的马来酸

酐接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钠水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的马来酸酐接枝聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钠水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝马来酸钠侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 15

按所述聚丙烯多孔膜（同实施例 13）100 质量份计，将乙烯基硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将乙烯基硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的乙烯基硅油与聚丙烯多孔膜混合物的粉料与氯化钠水溶液充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝有乙烯基硅油侧基的双亲聚丙烯多孔膜；

按聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将丙烯酸（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钾（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液；将丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述接枝乙烯基硅油侧基聚丙烯多孔膜的中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的丙烯酸与接枝聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的丙烯酸单体，然后将膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的丙烯酸和乙烯基硅油接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钾水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的丙烯酸和乙烯基硅油接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钾水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝有丙烯酸钾和乙烯基硅油侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 16

按聚丙烯多孔膜（同实施例 13）100 质量份计，将丙烯酸（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钾（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液；将丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80°C 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的丙烯酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的丙烯酸单体，然后膜置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的丙烯酸接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钾水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的丙烯酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钾水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80°C 鼓风干燥箱烘干，得到接枝丙烯酸钾侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

对比例 4

将聚丙烯多孔膜（同实施例 13）直接进行测试，聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量数据见表 2。

实施例 17

按聚丙烯多孔膜（规格 2：平均孔径 0.65 μ m，孔隙率 70%；表面样品 5）100 质量份计，将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液；将氢氧化钾（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液；将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80°C 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体，然后膜置于 80°C 鼓风干燥箱烘干得到干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钾水溶液在真空搅拌的条件下与烘干的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，

氢氧化钾水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾的聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将乙烯基含氢硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到乙烯基含氢硅油乙醇溶液；将氯化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将乙烯基含氢硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾的聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的乙烯基含氢硅油聚丙烯多孔膜混合物的粉料与氯化钠水溶液充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基含氢硅油单体以及氯化钠，然后将膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠和乙烯基含氢硅油侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

15 实施例 18

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（10 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液；将氢氧化钾（8 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钾水溶液；将 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 1000W）3min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸单体，然后膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钾水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钾水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃鼓风干燥箱烘干，得到接枝 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钾侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲

聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 19

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将甲基丙烯酸（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钙（6 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 2000W）1min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钙水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的甲基丙烯酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钙水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干，得到接枝甲基丙烯酸钙的聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将二乙烯基硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到二乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将二乙烯基硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述接枝甲基丙烯酸钙的聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的二乙烯基硅油与接枝聚丙烯多孔膜混合物与氯化钠水溶液充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 2000W）1min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的二乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸钙和二乙烯基硅油侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 20

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将甲基丙烯酸（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钙（6 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件

下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 2000W）1min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯多孔膜；将氢氧化钙水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的甲基丙烯酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钙水溶液加入后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干，得到接枝甲基丙烯酸钙侧基的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 21

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将甲基丙烯酸（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将二乙烯基硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到二乙烯基硅油乙醇溶液；将氯化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将二乙烯基硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述甲基丙烯酸接枝的聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的二乙烯基硅油和接枝聚丙烯多孔膜混合物与氯化钠水溶液充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的二乙烯基硅油单体以及氯化钠，然后将膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸和二乙烯基硅油的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 22

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将甲基丙烯酸（8 质量份）溶解在丙酮（50 质量份）中得到甲基丙烯酸丙酮溶液；将氢氧化钙（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氢氧化钙水溶液；将甲基丙烯酸丙酮溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入至烘干的聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的甲基丙烯酸与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基丙烯酸单体，然后膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干得到干燥的甲基丙烯酸接枝聚丙烯多孔膜。将氢氧化钙水溶液在真空搅拌的条件下加入至烘干的甲基丙烯酸接枝的聚丙烯多孔膜充分混合，氢氧化钙水溶液加入完后再搅拌混合并反应 5 分钟。反应完毕后使用去离子水按同上清洗步骤清洗反应产物然后将其置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干，得到接枝甲基丙烯酸钙的聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将甲基乙烯基硅油（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到甲基乙烯基硅油乙醇溶液；将氧化石墨烯（GO）水溶液（5 质量份）、抗坏血酸（0.5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氧化石墨烯（GO）分散体；将甲基乙烯基硅油乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入至上述甲基丙烯酸钙接枝聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的甲基乙烯基硅油和接枝聚丙烯多孔膜混合物与氧化石墨烯（GO）分散体充分混合，之后将混合物烘干（80℃ 鼓风干燥烘箱烘干），其中氧化石墨烯、抗坏血酸与去离子水混合形成氧化石墨烯分散体，氧化石墨烯分散体在与甲基乙烯基硅油和接枝聚丙烯多孔膜的混合物混合后，在 80℃ 烘干干燥时，抗坏血酸作为氧化石墨烯的还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯，石墨烯是后续微波辐照接枝的微波吸收介质；将上述干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的甲基乙烯基硅油单体以及氧化石墨烯，然后将膜置于 80℃ 鼓风干燥箱烘干；得到接枝甲基丙烯酸钙和甲基乙烯基硅油的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

实施例 23

按聚丙烯多孔膜（同实施例 17）100 质量份计，将乙烯基三甲氧基硅烷（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到乙烯基三甲氧基硅烷乙醇溶液；将氯化钠（5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氯化钠水溶液；将乙烯基三甲氧基硅烷乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到所述聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）。将烘干后干燥的乙烯基三甲氧基硅烷和聚丙烯多孔膜混合物与氯化钠水溶液充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的乙烯基三甲氧基硅烷与聚丙烯多孔膜的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的产物在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的乙烯基三甲氧基硅烷单体和氯化钠，然后膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干得到干燥的乙烯基三甲氧基硅烷接枝聚丙烯多孔膜。

按所述聚丙烯多孔膜 100 质量份计，将苯乙烯（10 质量份）溶解在乙醇（50 质量份）中得到苯乙烯乙醇溶液；将氧化石墨烯（GO）水溶液（5 质量份）、抗坏血酸（0.5 质量份）溶解在去离子水（50 质量份）中得到氧化石墨烯（GO）分散体；将苯乙烯乙醇溶液在真空伴随机械搅拌的条件下加入到上述苯乙烯接枝聚丙烯多孔膜中充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干）；将烘干后干燥的苯乙烯和接枝聚丙烯多孔膜混合物的粉料与氧化石墨烯（GO）分散体充分混合，之后将混合物烘干（80℃鼓风干燥烘箱烘干），其中氧化石墨烯、抗坏血酸与去离子水混合形成氧化石墨烯分散体，氧化石墨烯分散体在与苯乙烯和接枝聚丙烯多孔膜的混合物混合后，在 80℃烘干干燥时，抗坏血酸作为氧化石墨烯的还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯，石墨烯是后续微波辐照接枝的微波吸收介质；将干燥的混合物在氮气的氛围下微波辐照（功率 500W）30min；微波辐照完毕的物料在去离子水中浸泡 10 分钟并更换去离子水重复 3 遍以确保去除未参与接枝反应的苯乙烯单体以及氧化石墨烯，然后将膜置于 80℃鼓风干燥箱烘干；得到接枝乙烯基三甲氧基硅烷和苯乙烯的双亲聚丙烯多孔膜。所得双亲聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量，表面接枝率数据见表 2。

对比例 5

将聚丙烯多孔膜（同实施例 17）直接进行测试，聚丙烯多孔膜的水、油接触角，水、油通量数据见表 2。

表 2

	水接 触角 (°)	花生油 接触角 (°)	水通量 (g/cm ² h)	花生油通量 (g/cm ² h)	三氯甲烷 通量 (g/cm ² h)	亲水性侧基 表面接枝率 (%)	亲油性侧基 表面接枝率 (%)
实施例 13	0	0	890	15	603	13.5	25.2
实施例 14	0	68	1000	2	198	13.4	/
实施例 15	0	0	965	14	596	14.9	31.4
实施例 16	0	61	1105	3	180	14.9	/
对比例 4	115.5	65	0	2	160	/	/
实施例 17	0	0	1206	12	612	12.5	24.6
实施例 18	0	45	1235	2	201	12.4	/
实施例 19	0	0	965	13	595	18.4	29.8
实施例 20	0	63	1001	1	213	18.2	/
实施例 21	8	0	856	13	560	19.6	32.6
实施例 22	0	0	912	14	580	18.9	21.8
实施例 23	0	0	843	14	596	17.5	18.9
对比例 5	120.1	69	0	2	165	/	/

从表 2 中可以看出, 根据本发明对聚丙烯多孔膜进行亲水接枝改性或进一步亲油
5 接枝改性后获得的超浸润表面, 相比于未改性的聚丙烯多孔膜, 实现了水、油通量均
大幅度提升, 改性后的聚丙烯多孔膜达到超亲水、亲油, 甚至有些情况下达到超亲水
并且超亲油, 这说明实现了非常有效的对聚丙烯多孔膜的双亲改性。

权 利 要 求

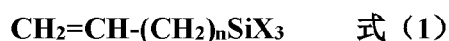
1. 一种超浸润表面，其为接枝有亲水性侧基的具有微纳结构的聚丙烯表面，其中所述超浸润表面是至少超亲水的并且不含有引发剂残留物。

2. 根据权利要求 1 所述的超浸润表面，其特征在于，所述超浸润表面的水接触角小于或等于 10° ，优选小于或等于 8° ，更优选小于或等于 5° ，再更优选小于或等于 1° ，最优选约 0° 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的超浸润表面，其特征在于，作为接枝基础物的聚丙烯表面具有的微纳结构的特征尺寸为 1nm - $100\mu\text{m}$ ；优选地，所述微纳结构是采用热致相分离工艺、光刻技术、飞秒激光加工技术、等离子刻蚀技术、静电纺丝法、纳米压印、纳米铸造、超精密微铣技术或使用电弧在聚丙烯表面上产生的结构。

4. 根据权利要求 3 所述的超浸润表面，其特征在于，作为接枝基础物的聚丙烯表面是聚丙烯多孔膜、聚丙烯平板膜或聚丙烯中空纤维微孔膜；其中所述聚丙烯多孔膜优选具有小于 $100\mu\text{m}$ ，优选为 10nm - $80\mu\text{m}$ 的平均孔径；优选具有 50-90%，更优选为 60-80% 的孔隙率。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的超浸润表面，其特征在于，所述亲水性侧基包含由一种或多种含有选自氧、硫、氮、硅和卤素及其组合的杂原子或其取代基并且含有碳碳双键的单体形成的单元；优选地，所述单体选自有机酸及其衍生物（例如酸酐、酯、盐）和乙烯基硅烷中的至少一种；其中所述有机酸及其衍生物优选选自马来酸酐及其衍生物、（甲基）丙烯酸及其衍生物（例如甲基丙烯酸缩水甘油酯）、乙酸乙烯酯、烯基磺酸及其衍生物、烯基苯甲酸及其衍生物、衣康酸及其衍生物、油酸及其衍生物、花生烯酸及其衍生物（尤其是它们的成盐形式）及其组合；其中所述乙烯基硅烷优选为式（1）所示的化合物中的一种或多种：



其中 $n=0$ 至 3，每个 X 相同或不同地独立地表示氯基、甲氧基、乙氧基或乙酰氧基；更优选地，所述亲水性侧基包含由有机酸的盐形成的单元或由有机酸的盐形成的单元

组成。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的超浸润表面，其特征在于，所述聚丙烯表面另外接枝有亲油性侧基；所述亲油性侧基优选选自乙烯基硅油侧基和苯乙烯侧基及其组合；所述乙烯基硅油优选选自端乙烯基硅油和高乙烯基硅油及其组合，更优选选自甲基乙烯基硅油、乙烯基含氢硅油、二乙烯基硅油及其组合；优选地，超浸润表面的油接触角小于 90° ，优选小于或等于 10° ，更优选小于或等于 5° ，再更优选小于或等于 1° ，最优选为约 0° 。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的超浸润表面，其特征在于，所述超浸润表面通过如下方法制备：将用于形成所述侧基的单体，在不存在引发剂的情况下，任选地在加入无机微波吸收介质的情况下，通过微波辐照与作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面进行接枝反应；优选地，当所述单体包括用于形成亲油性侧基的单体时，加入无机微波吸收介质；优选地，当所述单体选自有机酸或其酸酐或其酯及其组合时，所述方法进一步包括将接枝反应后所得产物与碱反应的步骤。

8. 制备根据权利要求 1-6 中任一项所述的超浸润表面的方法，包括：

将用于形成侧基的单体，在不存在引发剂的情况下，通过微波辐照与作为接枝基础物的具有微纳结构的聚丙烯表面进行接枝反应。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于所述方法包括以下方案 1) -4) 中的任一种：

1) 将聚丙烯表面与用于形成亲水性侧基的单体接触混合，其中任选加入无机微波吸收介质；之后将所得的混合物在不加引发剂的情况下微波辐照接枝；其中所述混合物任选地还包含亲油性侧基的单体以及无机微波吸收介质；

2) 将聚丙烯表面与用于形成亲水性侧基单体接触混合，其中任选加入无机微波吸收介质；之后将所得的混合物在不加引发剂的情况下微波辐照接枝；然后将所得接枝产物与用于形成亲油性侧基的单体以及无机微波吸收介质混合，在不加引发剂的情况下微波辐照接枝；

3) 将聚丙烯表面与用于形成亲油性侧基的单体以及无机微波吸收介质接触混合，之后将所得的混合物在不加引发剂的情况下微波辐照接枝；然后将所得接枝产物与用于形成

亲水性侧基的单体在任选加入无机微波吸收介质的情况下混合，在不加引发剂的情况下微波辐照接枝；

4) 在以上 1) -3) 的任一种中，当用于形成亲水性侧基的单体为有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种时，还包括将接枝了有机酸或其酸酐或其酯中的至少一种侧基的聚丙烯表面与碱接触混合的步骤；优选地，所述碱为一种或多种氢氧化物，所述氢氧化物优选选自金属氢氧化物和氨水；其中金属氢氧化物优选选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物及其组合，优选选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙及其组合；优选地，所述碱用量为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%；优选地，所述碱以水溶液形式使用；

优选地，至少一个上述的混合过程在真空条件下进行。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于用于形成亲水性侧基的单体用量为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%；所述用于形成亲水性侧基的单体可以溶解在一种或多种溶剂中的溶液的形式使用；优选地，所述溶剂选自醇、酮、酯、水及其组合。

11. 根据权利要求 9 或 10 的方法，其特征在于用于形成亲油性侧基的单体用量为基于所述聚丙烯表面用量计的 0.1-30 重量%；优选为 1-20 重量%；所述用于形成亲油性侧基的单体可以溶解在一种或多种溶剂中的溶液的形式使用；优选地，所述溶剂选自醇、酮、酯、水及其组合。

12. 根据权利要求 8-11 中任一项的方法，其特征在于加入无机微波吸收介质；优选地，所述无机微波吸收介质选自金属氢氧化物、金属盐、金属氧化物、石墨类材料、铁电类材料、电解石、黄铜矿及其组合；优选地，所述金属氢氧化物选自氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化钙、氢氧化铁、氢氧化亚铁、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钴、氢氧化金、氢氧化铝、氢氧化铜、氢氧化铍、稀土氢氧化物及其组合；所述金属盐选自硝酸铵、硝酸钾、硝酸钠、硝酸钡、硝酸钙、硝酸镁、硝酸铝、硝酸锰、硝酸锌、硝酸铁、硝酸亚铁、硝酸铜、硝酸银、氯化铵、氯化钾、氯化钠、氯化钡、氯化钙、氯化

镁、氯化铝、氯化锰、氯化锌、氯化铁、氯化亚铁、氯化铜、硫酸铵、硫酸钾、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、硫酸铝、硫酸锰、硫酸锌、硫酸铁、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸银、碳酸铵、碳酸钾、碳酸钠、碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、磷酸二氢钾、钛酸钡、钛酸锶、钛酸铜钙及其组合；所述金属氧化物选自三氧化二铁、四氧化三铁及其组合；所述石墨类材料优选选自炭黑、石墨粉、石墨烯、氧化石墨烯的还原产物（还原剂例如为抗坏血酸）、碳纳米管、活性炭及其组合；优选地，所述无机微波吸收介质的单次用量为基于聚丙烯表面用量的 0.1-10 重量%；优选为 1-8 重量%；优选地，所述无机微波吸收介质直接加入，或者是以溶解或分散于一种或多种溶剂中的溶液或分散体形式加入；优选地，所述一种或多种溶剂选自醇、酮、酯、水及其组合；优选地，所述分散体中含有表面活性剂。

13. 通过根据权利要求 8-12 中任一项所述的方法制备的超浸润表面。

14. 一种制品，其由根据权利要求 1-7 中任一项或根据权利要求 13 的超浸润表面构成，或者包含根据权利要求 1-7 中任一项或根据权利要求 13 的超浸润表面；所述制品优选是膜、薄片、板材或者模塑制品。

15. 根据权利要求 1-7 中任一项或权利要求 13 所述的超浸润表面或根据权利要求 14 所述的制品用于粘接（例如粘接塑料制品）、喷涂（例如喷涂食品袋外包装、喷涂汽车保险杠）、油水分离、水处理、生物、医药或能源领域的用途。

16. 粘接、喷涂、油水分离或水处理方法，其中应用根据权利要求 1-7 中任一项或权利要求 13 所述的超浸润表面或根据权利要求 14 所述的制品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/106910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 69/02(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; C08J 7/18(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)n

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 C08J C08L

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)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI_Web of Science; 超星读秀; 中国石油化工, 超浸润, 超亲水, 表面, 接枝, 接触角, 聚丙烯, 引发剂, 残留物, 亲油, 微波, 酸, 硅烷, superwetting, superhydrophilic, surface, graft, contact angle, initiator, residue, polypropylene, lipophilic, microwave, acid, silane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Motoyasu Kobayashi et al. "Direct Modification of Polyolefin Films by Surface-Initiated Polymerization of a Phosphobetaine Monomer" <i>Polymer Chemistry</i> , Vol. 4, No. 3, 04 October 2012 (2012-10-04), ISSN: 1759-9954, page 731, abstract, page 732 right-hand column, paragraph 2, page 735, right-hand column, last paragraph, page 736, left-hand column, paragraph 1	1-16
Y	Songhe Wang et al. "Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating" <i>Macromolecules</i> , Vol. 52, No. 9, 18 April 2019 (2019-04-18), ISSN: 0024-9297, p. 3222, abstract	1-16
A	CN 109518249 A (TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS AND CHEMISTRY, CAS et al.) 26 March 2019 (2019-03-26) entire document	1-16
A	CN 107998908 A (BEIJING FORESTRY UNIVERSITY) 08 May 2018 (2018-05-08) entire document	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 2020

Date of mailing of the international search report

02 November 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/106910

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008004390 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 January 2008 (2008-01-03) entire document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/106910

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109518249	A	26 March 2019	CN	109518249	B	10 April 2020
CN	107998908	A	08 May 2018	None			
US	2008004390	A1	03 January 2008	JP	2008007728	A	17 January 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/106910

A. 主题的分类 B01D 69/02(2006.01)i; B01D 67/00(2006.01)i; B01D 71/26(2006.01)i; C08J 7/18(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)n 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																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01D C08J C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISI_Web of Science;超星读秀: 中国石油化工, 超浸润, 超亲水, 表面, 接枝, 接触角, 聚丙烯, 引发剂, 残留物, 亲油, 微波, 酸, 硅烷, superwetting, superhydrophilic, surface, graft, contact angle, initiator, residue, polypropylene, lipophilic, microwave, acid, silane																				
C. 相关文件 <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>Y</td> <td>Motoyasu Kobayashi 等. "Direct Modification of Polyolefin Films by Surface-Initiated Polymerization of a Phosphobetaine Monomer" Polymer Chemistry, 第4卷, 第3期, 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04), ISSN: 1759-9954, 第731页摘要, 第732页右栏第2段, 第735页右栏倒数第1段, 第736页左栏第1段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Songhe Wang 等. "Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating" Macromolecules, 第52卷, 第9期, 2019年 4月 18日 (2019 - 04 - 18), ISSN: 0024-9297, 第3222页摘要</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109518249 A (中国科学院理化技术研究所 等) 2019年 3月 26日 (2019 - 03 - 26) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107998908 A (北京林业大学) 2018年 5月 8日 (2018 - 05 - 08) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2008004390 A1 (FUJIFILM CORP) 2008年 1月 3日 (2008 - 01 - 03) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	Motoyasu Kobayashi 等. "Direct Modification of Polyolefin Films by Surface-Initiated Polymerization of a Phosphobetaine Monomer" Polymer Chemistry, 第4卷, 第3期, 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04), ISSN: 1759-9954, 第731页摘要, 第732页右栏第2段, 第735页右栏倒数第1段, 第736页左栏第1段	1-16	Y	Songhe Wang 等. "Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating" Macromolecules, 第52卷, 第9期, 2019年 4月 18日 (2019 - 04 - 18), ISSN: 0024-9297, 第3222页摘要	1-16	A	CN 109518249 A (中国科学院理化技术研究所 等) 2019年 3月 26日 (2019 - 03 - 26) 全文	1-16	A	CN 107998908 A (北京林业大学) 2018年 5月 8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-16	A	US 2008004390 A1 (FUJIFILM CORP) 2008年 1月 3日 (2008 - 01 - 03) 全文	1-16
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	Motoyasu Kobayashi 等. "Direct Modification of Polyolefin Films by Surface-Initiated Polymerization of a Phosphobetaine Monomer" Polymer Chemistry, 第4卷, 第3期, 2012年 10月 4日 (2012 - 10 - 04), ISSN: 1759-9954, 第731页摘要, 第732页右栏第2段, 第735页右栏倒数第1段, 第736页左栏第1段	1-16																		
Y	Songhe Wang 等. "Polymer Solid-Phase Grafting at Temperature Higher than the Polymer Melting Point through Selective Heating" Macromolecules, 第52卷, 第9期, 2019年 4月 18日 (2019 - 04 - 18), ISSN: 0024-9297, 第3222页摘要	1-16																		
A	CN 109518249 A (中国科学院理化技术研究所 等) 2019年 3月 26日 (2019 - 03 - 26) 全文	1-16																		
A	CN 107998908 A (北京林业大学) 2018年 5月 8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-16																		
A	US 2008004390 A1 (FUJIFILM CORP) 2008年 1月 3日 (2008 - 01 - 03) 全文	1-16																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 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																				
国际检索实际完成的日期 2020年 9月 24日		国际检索报告邮寄日期 2020年 11月 2日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王浩 电话号码 86-(0512)-88997935																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/106910

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	109518249	A	2019年 3月 26日	CN 109518249 B	2020年 4月 10日
CN	107998908	A	2018年 5月 8日	无	
US	2008004390	A1	2008年 1月 3日	JP 2008007728 A	2008年 1月 17日