



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113150333 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 202110170098.5

C08F 220/18 (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.07

C08L 51/00 (2006.01)

(71) 申请人 浙江汉丞科技有限公司

地址 311200 浙江省杭州市萧山区民和路  
800号宝盛世纪中心1号楼1016室

申请人 上海汉圃新材料科技有限公司

(72) 发明人 吴慧生 杨颖 郝荣荣

(74) 专利代理机构 上海申新律师事务所 31272

代理人 郭春远

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 259/08 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 220/24 (2006.01)

C08F 220/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,包括:(1)制备含氟高分子白色不透明混合料:按照A50%~90%:B3%~25%:C0%~35%:D0%~3%的重量比例,将物料按顺序加入,无剪切式均匀搅拌混合;A为高分子量聚四氟乙烯分散树脂与含氟离子交换树脂的共混物;B为含氟烷基丙烯酸酯单体或含氟烷基甲基丙烯酸酯单体或其混合单体;C为聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯单体或混合物;D为高温自由基引发剂;(2)把含氟高分子白色不透明混合料直接倒入压胚柱桶内,排气后在20℃~100℃下压胚;(3)将糊状挤出物压延成条带间;(4)将条带拉伸,再热定型成膜。

1. 一种高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下工序:

(1) 制备含氟高分子白色不透明混合料:按照A50%~90%:B3%~25%:C0%~35%:D0%~3%的重量比例,将物料按顺序加入,经无剪切式均匀搅拌混合而得;其中:

A为高分子量聚四氟乙烯分散树脂与含氟离子交换树脂的共混物,其中含氟离子交换树脂/高分子量聚四氟乙烯分散树脂的干重比在0.5%-10%;

B为含氟烷基丙烯酸酯单体或含氟烷基甲基丙烯酸酯单体或其混合单体,其分子量<3000,熔点在80℃以下;

C为聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯单体或混合物,其分子量<8000,熔点在80℃以下;

D为高温自由基引发剂;

(2) 把所述含氟高分子白色不透明混合料直接倒入压胚柱桶内,排气后在20℃~100℃下压胚,制成圆柱形的糊状混合物胚柱;

(3) 在20℃~100℃下通过推压机将所述糊状混合物胚柱进行挤压挤出,接着将糊状挤出物压延成条带,条带厚度在50~2000微米之间;

(4) 将所述条带在100℃~200℃下做单向或双向拉伸,最后在200℃~390℃下热定型,制成为所述特种含氟微孔膜。

2. 根据权利要求1所述的高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述含氟高分子白色不透明混合料的成份为A65%~80%:B6%~15%:C2%~23%:D0~2%的重量比例。

3. 根据权利要求1所述的高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述高透湿含氟超疏油微孔膜的厚度约0.005~1.5毫米;膜重约1~1200克/平米;孔隙率约30~95%;膜面初始耐油性至少是5级;膜拉伸强度>20MPa,膜的透湿性大于10000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于2mm/s;经水洗10次后,膜面耐油性至少是4级;膜的透湿性大于9000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于1.5mm/s。

4. 根据权利要求1或2所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述高透湿含氟超疏油微孔膜材的厚度约0.01~0.08毫米;膜重约3~30克/平米;孔隙率约70~90%;膜面初始耐油性至少是6级;膜拉伸强度>30MPa;经水洗10次后,膜面耐油性至少是5级;膜的透湿性大于10000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于2mm/s。

5. 根据权利要求1所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,其中:

所述高分子量聚四氟乙烯分散树脂为超高分子量高分子量聚四氟乙烯均聚或共聚物分散树脂,其标准比重在2.135~2.165之间,熔点在325℃~350℃之间;

所述含氟离子交换树脂为氟阴离子型交换树脂和/或含氟阳离子型交换树脂和/或含氟双离子型交换树脂和/或其混合物;所述含氟离子交换树脂的高分子侧链含离子交换功能团,包括但不限于:含氟磺酸树脂、含氟羧酸树脂、含氟磷酸树脂、含氟三级胺树脂、含氟四级胺树脂及其混合物;所述含氟离子交换树脂的化学组成含一种或多种含氟单体选自:四氟乙烯、偏氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、氟乙烯。

6. 根据权利要求1所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述含氟烷基丙烯酸酯单体或含氟烷基甲基丙烯酸酯单体或其混合单体的其平均分子量<2000,包含

但不限于:

全氟丁基乙基丙烯酸酯,全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯,全氟己基乙基丙烯酸酯,全氟己基乙基甲基丙烯酸酯,全氟辛基乙基丙烯酸酯,全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟丁基磺酰胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟丁基磺酰胺乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟己基磺酰胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟己基磺酰胺乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟辛基磺酰胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟辛基磺酰胺乙基甲基丙烯酸酯,及其他含氟烷基(从C5~C16)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

7. 根据权利要求1所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯或其混合物的分子量的分子量<5000,其熔点在50℃以下。

8. 根据权利要求7所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述聚氨酯丙烯酸酯预聚体的原料选自:芳香族的二异氰酸酯或脂肪族的二异氰酸酯或2~3元异氰酸酯;多元醇,选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇;其中:所述多元醇的分子量在600~5000之间,每个分子含2个~3个羟基。

9. 根据权利要求8所述的高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述多元醇的分子量在1000~3000之间。

10. 根据权利要求7所述高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述无氟烷基丙烯酸酯是可自由基聚合的单体或其混合单体,其平均分子量小于1000,熔点在80℃以下,常压沸点在160度以上,包含但不限于:羟烷基丙稀酸酯、羟烷基甲基丙稀酸酯、C5~C20烷基丙烯酸酯、C4~C20烷基甲基丙烯酸酯,及C6~C20酸乙烯酯;其中羟烷基丙稀酸酯、羟烷基甲基丙稀酸酯里,包含但不限于:丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯。

11. 根据权利要求10所述的高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述无氟烷基丙烯酸酯的平均分子量小于600,熔点在50℃以下。

12. 根据权利要求1所述的高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其特征在于,所述C为聚氨酯丙烯酸酯预聚体与无氟烷基丙烯酸酯的混合物时,其重量比为:0%~70%的聚氨酯丙烯酸酯预聚体;30%~100%的无氟烷基丙烯酸酯单体。

## 高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料,更具体地说,是一种新型高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 含氟高分子、尤其是四氟乙烯的均聚、改性、或共聚树脂具有优异的物理机械性能和化学稳定性,在化工材料、机械电子、航空航天、军工防护、新型材料和新能源等各领域都有着广泛的应用。将高分子量聚四氟乙烯分散树脂与润滑油共混后,采用糊状挤压、挤出、脱油,再经过单向或双向拉伸,最后定型,可获得具有微孔透气的膨化聚四氟乙烯材料,由于其特殊性能,该材料成为一种高端应用的功能性含氟微孔高分子材料,例如用作环保过滤、防护性服装面料、医疗器械、电子材料及密封绝缘材料等。

[0003] 膨化聚四氟乙烯是含氟微孔高分子材料,具有高度微孔结构,有优良的物理化学性能,机械性能,防水透气性和化学稳定性,从七十年代以来就被用于制造电线电缆绝缘材料、医疗器械、密封材、环保过滤以及服装面料等。工业上通常采用高纯度(>99.99%)四氟乙烯单体,通过分散聚合方法进行聚合或共聚来制备分散树脂。制备膨化聚四氟乙烯所用的材料一般是用超高分子量高结晶度的四氟乙烯均聚分散或改性树脂,通常是通过糊状挤压,挤出,脱油,再单向或双向拉伸,最后定型,制成膨化含氟微孔膜材料,但此种微孔膜容易受油污染而失去其防水性,此外所用的润滑油在脱油过程中易燃易爆,容易造成工业安全隐患。

### 发明内容

[0004] 由于现有技术存在上述问题,本申请提出一种高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,其目的在于解决现有微孔膜制备工艺复杂且存在安全隐患的问题。

[0005] 为达到上述技术问题,本申请采用下述技术方案:

[0006] 一种高透湿含氟超疏油微孔膜的制备方法,所述制备方法包括以下工序:

[0007] (1) 制备含氟高分子白色不透明混合料:按照A50%~90%:B3%~25%:C0%~35%:D0%~3%的重量比例,将物料按顺序加入,经无剪切式均匀搅拌混合

[0008] 而得;其中:

[0009] A为高分子量聚四氟乙烯分散树脂与含氟离子交换树脂的共混物,其中含氟离子交换树脂/高分子量聚四氟乙烯分散树脂的干重比在0.5%-10%;

[0010] B为含氟烷基丙烯酸酯单体或含氟烷基甲基丙烯酸酯单体或其混合单体,

[0011] 其分子量<3000,熔点在80℃以下;

[0012] C为聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯单体或混合物,其分子量

[0013] <8000,熔点在80℃以下;

[0014] D为高温自由基引发剂;

[0015] (2) 把所述含氟高分子白色不透明混合料直接倒入压胚柱桶内,排气后在 20℃~

100℃下压胚,制成圆柱形的糊状混合物胚柱;

[0016] (3) 在20℃~100℃下通过推压机将所述糊状混合物胚柱进行挤压挤出,接着将糊状挤出物压延成条带,条带厚度在50~2000微米之间;

[0017] (4) 将所述条带在100℃~200℃下做单向或双向拉伸,最后在200℃~390℃下热定型,制成为所述特种含氟微孔膜。

[0018] 较佳的是,所述含氟高分子白色不透明混合料的成份为A65%~80%:B6%~15%:C2%~23%:D0~2%的重量比例。

[0019] 较佳的是,所述高透湿含氟超疏油微孔膜的厚度约0.005~1.5毫米;膜重约1~1200克/平米;孔隙率约30~95%;膜面初始耐油性至少是5级;膜拉伸强度>20MPa,膜的透湿性大于10000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于2mm/s;经水洗10次后,膜面耐油性至少是4级;膜的透湿性大于9000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于1.5mm/s。

[0020] 较佳的是,所述高透湿含氟超疏油微孔膜材的厚度约0.01~0.08毫米;膜重约3~30克/平米;孔隙率约70~90%;膜面初始耐油性至少是6级;膜拉伸强度>30MPa;经水洗10次后,膜面耐油性至少是5级;膜的透湿性大于10000克水/平米/天,膜的透气性在300Pa空气压差下大于2mm/s。

[0021] 较佳的是,其中:所述高分子量聚四氟乙烯分散树脂为超高分子量高分子量聚四氟乙烯均聚或共聚物分散树脂,其标准比重在2.135~2.165之间,熔点在325℃~350℃之间;所述含氟离子交换树脂为氟阴离子型交换树脂和/或含氟阳离子型交换树脂和/或含氟双离子型交换树脂和/或其混合物;所述含氟离子交换树脂的高分子侧链含离子交换功能团,包含但不限于:含氟磺酸树脂、含氟羧酸树脂、含氟磷酸树脂、含氟三级胺树脂、含氟四级胺树脂及其混合物;所述含氟离子交换树脂的化学组成含一种或多种含氟单体选自:四氟乙烯、偏氟乙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、氟乙烯。

[0022] 较佳的是,所述含氟烷基丙烯酸酯单体或含氟烷基甲基丙烯酸酯单体或其混合单体的其平均分子量<2000,包含但不限于:全氟丁基乙基丙烯酸酯,全氟丁基乙基甲基丙烯酸酯,全氟己基乙基丙烯酸酯,全氟己基乙基甲基丙烯酸酯,全氟辛基乙基丙烯酸酯,全氟辛基乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟丁基磺酸胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟丁基磺酸胺乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟己基磺酸胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟己基磺酸胺乙基甲基丙烯酸酯,N-甲基,全氟辛基磺酸胺乙基丙烯酸酯,N-甲基,全氟辛基磺酸胺乙基甲基丙烯酸酯,及其他含氟烷基(从C5~C16)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0023] 较佳的是,所述聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯或其混合物的分子量的分子量<5000,其熔点在50℃以下。

[0024] 较佳的是,所述聚氨酯丙烯酸酯预聚体的原料选自:芳香族的二异氰酸酯或脂肪族的二异氰酸酯或2~3元异氰酸酯;多元醇,选自聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇;其中:所述多元醇的分子量在600~5000之间,每个分子含2个~3个羟基。

[0025] 较佳的是,所述多元醇的分子量在1000~3000之间。

[0026] 较佳的是,所述无氟烷基丙烯酸酯是可自由基聚合的单体或其混合单体,其平均分子量小于1000,熔点在80℃以下,常压沸点在160度以上,包含但不限于:羟烷基丙烯酸

酯、羟烷基甲基丙烯酸酯、C5~C20烷基丙烯酸酯、C4~C20烷基甲基丙烯酸酯,及C6~C20酸乙烯酯;其中羟烷基丙烯酸酯、羟烷基甲基丙烯酸酯里,包含但不限于:丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯。

[0027] 较佳的是,所述无氟烷基丙烯酸酯的平均分子量小于600,熔点在50℃以下。

[0028] 较佳的是,所述C为聚氨酯丙烯酸酯预聚体与无氟烷基丙烯酸酯的混合物时,其重量比为:0%~70%的聚氨酯丙烯酸酯预聚体;30%~100%的无氟烷基丙烯酸酯单体。

[0029] 由于采用上述技术方案,本申请的高透湿含氟超疏油微孔膜简化了加工工艺,无需加入易燃易爆的润滑油,其加工工艺安全性高,在四氟乙烯分散树脂及含氟离子交换树脂共混物里,所加的助剂在高温下可自由基聚合成为高分子微孔薄膜的一部分,没有三废所造成的工业安全问题。

### 具体实施方式

[0030] 下面通过实施例,对本发明的技术方案作进一步具体的说明。

[0031] 一.制备四氟乙烯分散树脂与含氟离子交换树脂共混,即A

[0032] 1.1四氟乙烯共聚分散树脂a1的制造:按CN201710471962.9的实施例1重复。

[0033] 1.2含氟离子交换树脂a2的制备,按CN201710251601.3的实施例1重复。并将所得含氟离子交换树脂于75%医用乙醇水溶液里加热60度溶解,得到约20%固含量的含氟离子交换树脂酒精溶液。

[0034] 1.3将四氟乙烯共聚分散树脂a1与含氟离子交换树脂a2溶液共混,用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到特种含氟高分子白色混合料,放真空烘箱50度12小时,把乙醇水含量去除。其中a1及a2的干重比(即含氟离子交换树脂/高分子量聚四氟乙烯分散树脂的干重比)为:

[0035] A-0:a2/a1=0

[0036] A-1:a2/a1=0.5%

[0037] A-2:a2/a1=5%

[0038] A-3:a2/a1=10%

[0039] A-4:a2/a1=15%

[0040] 二.制备聚氨酯丙烯酸酯预聚体与无氟烷基丙烯酸酯的混合物,即C

[0041] 2.1制备聚氨酯丙烯酸酯预聚体c1

[0042] 在一个约200升容积的反应釜内,夹套先加热到100℃,釜里抽真空冲氮气除湿,加入26.2公斤(含约200莫尔-NCO异氰酸酯)4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯HMDI,开搅拌,釜内温度升到约100℃,然后往釜里加入60公斤(含约60莫尔-OH羟基)的聚丙二醇(分子量约2000),反应约90分后,加入18.2公斤(含约140莫尔-OH羟基)甲基丙烯酸羟乙酯,釜内温度维持在约100℃,反应约一小时后便制得带有黏稠性液体的聚氨酯预聚体c1,冷却后在50℃是液体,说明熔点是低于50℃。

[0043] 2.2制备聚氨酯丙烯酸酯预聚体c1与无氟烷基丙烯酸酯c2的混合物C

[0044] C-0在一个约100升容积的搅拌桶内,常温常压下加入15公斤的实施例2所作的聚氨酯预聚体,然后再加入35公斤的丙烯酸异癸酯(CAS:1330-61-6),连续搅拌成均相,停止搅拌,混合物放料,获得重量比为3:7的聚氨酯丙烯酸酯预聚体与无氟烷基丙烯酸酯的混

合物。

[0045] C-1在一个约100升容积的搅拌桶内,常温常压下加入25公斤的实施例2所作的聚氨酯预聚体,然后再加入25公斤的丙烯酸异癸酯(CAS:1330-61-6),连续搅拌成均相,停止搅拌,混合物放料,获得重量比为5:5的聚氨酯丙烯酸酯预聚体与无氟烷基丙烯酸酯的混合物。

[0046] 三.含氟高分子白色不透明混合料的制备

[0047] 3.1含氟高分子白色不透明混合料3-0的制备

[0048] 将A-0、全氟烷基乙基丙烯酸酯混合物B-1(平均分子量<1000,熔点小于35℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:30%,C8:50%,C10:10%)、C-0,及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(75:10:14:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到特种含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为1.89g/cm<sup>3</sup>。

[0049] 3.2含氟高分子白色不透明混合料3-1的制备

[0050] 将A-2、B-1(平均分子量<1000,熔点小于35℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:30%,C8:50%,C10:10%)及C-0,及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(75:10:14:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为1.88g/cm<sup>3</sup>。

[0051] 3.3含氟高分子白色不透明混合料3-2的制备

[0052] 将A-0、B-2(平均分子量<1000,熔点小于30℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:60%,C8:30%),及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(85:14:0:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为2.04g/cm<sup>3</sup>。

[0053] 3.4含氟高分子白色不透明混合料3-3的制备

[0054] 将A-1、B-2(平均分子量<1000,熔点小于30℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:60%,C8:30%),及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(85:14:0:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为2.03g/cm<sup>3</sup>。

[0055] 3.5含氟高分子白色不透明混合料3-4的制备

[0056] 将A-3、B-2(平均分子量<1000,熔点小于30℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:60%,C8:30%),及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(85:14:0:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为2.02g/cm<sup>3</sup>。

[0057] 3.6含氟高分子白色不透明混合料3-5的制备

[0058] 将A-2、B-1(平均分子量<1000,熔点小于35℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:30%,C8:50%,C10:10%)及C-1,及高温自由基引发剂D:过氧化氢异丙苯(CAS:80-15-9),以(A:B:C:D)=(65:11:23:1)的重量比,采用温和无剪切式的方法共混约半小时,得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为1.84g/cm<sup>3</sup>。

[0059] 3.7含氟高分子白色不透明混合料3-6的制备

[0060] 将A-2、B-1(平均分子量<1000,熔点小于35℃,全氟烷基的分布约为C4:10%,C6:

30%, C8:50%, C10:10%) 及 C-2, 及高温自由基引发剂 D: 过氧化氢异丙苯 (CAS: 80-15-9), 以 (A:B:C:D) = (65:11:23:1) 的重量比, 采用温和无剪切式的方法共混约半小时, 得到特种含氟高分子白色混合料。该特种含氟高分子混合料的标准比重约为  $1.83\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0061] 3.8 含氟高分子白色不透明混合料 3-7 的制备

[0062] 将 A-1、B-2 (平均分子量  $<1000$ , 熔点小于  $30^\circ\text{C}$ , 全氟烷基的分布约为 C4:10%, C6:60%, C8:30%), C-3 (选用丙烯酸异癸酯, CAS:1330-61-6), 及高温自由基引发剂 D: 过氧化氢异丙苯 (CAS:80-15-9), 以 (A:B:C:D) = (78:10:11:1) 的重量比, 采用温和无剪切式的方法共混约半小时, 得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为  $1.97\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0063] 3.9 含氟高分子白色不透明混合料 3-8 的制备

[0064] 将 A-4、B-2 (平均分子量  $<1000$ , 熔点小于  $30^\circ\text{C}$ , 全氟烷基的分布约为 C4:10%, C6:60%, C8:30%)、C-3 (选用丙烯酸异癸酯, CAS:1330-61-6), 及高温自由基引发剂 D: 过氧化氢异丙苯 (CAS:80-15-9), 以 (A:B:C:D) = (78:10:11:1) 的重量比, 采用温和无剪切式的方法共混约半小时, 得到含氟高分子白色混合料。该含氟高分子混合料的标准比重约为  $1.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0065] 四. 本申请含氟微孔薄膜与其复合面料的制造及比对结果

[0066] 4.1

[0067] 将 3-0 及 3-1 分别按以下相同流程加工: 采用无剪切式搅拌后, 先预压成圆柱状的膏状混合物, 再在约  $70^\circ\text{C}$  下通过推压机将所述膏状混合物进行挤压成棒状, 再压延成带状, 厚度约 0.45 毫米, 宽度约 180 毫米。将该干带在约  $130^\circ\text{C}$  的温度条件下纵向快速拉伸约 4 倍, 然后再在约  $180^\circ\text{C}$  的高温条件下快速横向拉伸约 12 倍, 最后在约  $370^\circ\text{C}$  的高温条件下定形, 约 11 秒, 即获得含氟超疏油微孔薄膜。用 3-0 材料制作的膜标为 4-0; 用 3-1 材料制作的膜标为 4-1。

[0068] 经检测, 4-0 厚度约 0.036 毫米, 幅宽约 1800 毫米, 膜重约 15 克/平米, 孔隙率约 80~83%, 膜拉伸强度  $>20\text{MPa}$ , 透气性 300Pa 空气压力下约 3.6mm/s, 透湿性 (氯化钙, 正杯法) 约为 8000 克水/平米/天。

[0069] 所得 4-1 的厚度约 0.037 毫米, 幅宽约 1800 毫米, 膜重约 15 克/平米, 孔隙率约 82~85%, 膜拉伸强度  $>20\text{MPa}$ , 透气性 300Pa 空气压力下约 3.9mm/s, 透湿性 (氯化钙, 正杯法) 约为 11000 克水/平米/天。

[0070] 将 4-0 和 4-1 分别与尼龙 6 平织布 (96 克/平米) 经点状聚氨酯贴合胶点将薄膜与布复合, 得到复合面料 5-0 和 5-1。并检测:

[0071] 复合面料 5-0, 耐水压初始大于 200kPa, 经水洗 10 次后, 耐水压仍大于 100kPa; 膜面耐油性初始是 7 级, 经水洗 10 次后, 膜面耐油性仍有 6 级; 复合面料透气性 300Pa 空气压力下约 2.8mm/s; 透湿性 (氯化钙, 正杯法) 约 7000 克水/平米/天; 车缝线处贴止水条的密封效果良好, 只是透湿还差些;

[0072] 相比下, 复合面料 5-1, 耐水压初始大于 200kPa, 经水洗 10 次后, 耐水压仍大于 100kPa; 膜面耐油性初始是 7 级, 经水洗 10 次后, 膜面耐油性仍有 6 级; 复合面料透气性 300Pa 空气压力下约 3.2mm/s; 透湿性 (氯化钙, 正杯法) 约为 9500 克水/平米/天; 车缝线处贴止水条的密封效果良好。所有性能指标都符合防水透气服装面料标准。

[0073] 结论1:由此可见有含氟离子交换树脂的4-1膜的透湿性优于不含离子交换树脂的4-0膜的透湿性,其他性能都合格,且发现加入含氟离子交换树脂并未降低膜面料防水功能,且能完全满足应用要求。

[0074] 4.2

[0075] 将实施例3-2,3-3,3-4分别按以下相同流程加工:采用无剪切式搅拌均匀后先预压成圆柱状的膏状混合物,再于约70℃下通过推压机将所述膏状混合物进行挤压成棒状,再压延成带状,厚度约0.45毫米,宽度约180毫米。将该干带在约140℃的温度条件下纵向快速拉伸约4倍,然后再在约190℃的高温条件下快速横向拉伸约12倍,最后在约370℃的高温条件下定型,约11秒,即获得含氟超疏油微孔薄膜。用3-2材料制作的膜标为4-2;用3-3材料制作的膜标为4-3;用3-4材料制作的膜标为4-4。

[0076] 经检测,所得4-2的厚度约0.031毫米,幅宽约1800毫米,膜重约15克/平米,孔隙率约86~89%,膜拉伸强度>25MPa,透气性在300Pa空气压力下约4.6mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为8500克水/平米/天;

[0077] 所得4-3的厚度约0.031毫米,幅宽约1800毫米,膜重约15克/平米,孔隙率约86~89%,膜拉伸强度>25MPa,透气性在300Pa空气压力下约4.8mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为9200克水/平米/天;

[0078] 所得4-4的厚度约0.030毫米,幅宽约1800毫米,膜重约15克/平米,孔隙率约88~90%,膜拉伸强度>25MPa,透气性在300Pa空气压力下约5.6mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为13500克水/平米/天;

[0079] 将4-2、4-3和4-4分别与尼龙6平织布(96克/平米)经点状聚氨酯贴合胶点将薄膜与布复合,得到复合面料5-2、5-3及5-4。并检测:

[0080] 复合面料5-2的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于150 kPa;膜面耐油性初始是8级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有7级;复合面料透气性在300Pa空气压力下约4.1mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为7500克水/平米/天;车缝线处贴止水条的密封效果良好。

[0081] 相比下,复合面料5-3的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于150kPa;膜面耐油性初始是8级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有7级;复合面料透气性在300Pa空气压力下约4.3mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为8300克水/平米/天;车缝线处贴止水条的密封效果良好。所有性能指标都符合防水透气服装面料标准。

[0082] 复合面料5-4的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于150 kPa;膜面耐油性初始是8级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有7级;复合面料透气性在300Pa空气压力下约5.1mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为12500克水/平米/天;车缝线处贴止水条的密封效果良好。所有性能指标都符合防水透气服装面料标准。

[0083] 结论2:由此可见有含氟离子交换树脂的4-3及4-4的透湿性皆优于不含离子交换树脂的4-2的透湿性,其他性能都合格,且加入含氟离子交换树脂并未降低膜面料防水功能,且能完全满足应用要求。

[0084] 4.3

[0085] 将3-5和3-6分别按以下相同条件加工:采用无剪切式搅拌均匀后先预压成圆柱状的膏状混合物,再在约70℃下通过推压机将所述膏状混合物进行挤压成棒状,再压延成带

状,厚度约0.45毫米,宽度约180毫米。将该干带在约130℃的温度条件下纵向快速拉伸约4倍,然后再在约190℃的高温条件下快速横向拉伸约12倍,最后在约370℃的高温条件下定型11秒,即获得特种含氟超疏油微孔薄膜。用3-5材料制作的膜标为4-5;用3-6材料制作的膜标为3-6。

[0086] 经检测,所得4-5的厚度约0.039毫米,幅宽约1800毫米,膜重约16克/平米,孔隙率约76~80%,透气性在300Pa空气压力下约为3.3mm/s,透湿性(氯化钙,正杯法)约为7600克水/平米/天。

[0087] 所得4-6的厚度约0.038毫米,幅宽约1800毫米,膜重约16克/平米,孔隙率约79~82%,透气性在300Pa空气压力下约为3.8mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为10500克水/平米/天。

[0088] 将4-5和4-6分别与尼龙6平织布(96克/平米)经点状聚氨酯贴合胶点将薄膜与布复合,得到复合面料5-5和5-6。并检测:

[0089] 复合面料5-5的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于100kPa;膜面耐油性初始是7级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有5级;膜拉伸强度>20MPa,复合面料透气性在300Pa空气压力下约为2.9mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为6800克水/平米/天;车缝线处贴止水条的密封效果良好。

[0090] 相比之下,复合面料5-6的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于100kPa;膜面耐油性初始是7级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有5级;膜拉伸强度>20MPa,复合面料透气性在300Pa空气压力下约为3.5mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为9600克水/平米/天;车缝线处贴止水条的密封效果良好,所有性能指标都符合防水透气服装面料标准。

[0091] 结论3:由此可见有含氟离子交换树脂的5-6的透湿性优于不含离子交换树脂的5-5的透湿性,其他性能都合格,且加入含氟离子交换树脂并未降低膜面料防水功能,且能完全满足应用要求。

[0092] 4.4

[0093] 将3-7和3-8分别如下相同条件加工:无剪切式搅拌均匀后先预压成圆柱状的膏状混合物,再在约70℃下通过推压机将所述膏状混合物进行挤压成棒状,再压延成带状,厚度约0.45毫米,宽度约180毫米。将该干带在约140℃的温度条件下纵向快速拉伸约4倍,然后再在约190℃的高温条件下快速横向拉伸约12倍,最后在约370℃的高温条件下定型12秒,即获得特种含氟超疏油微孔薄膜。用3-7材料制作的膜标为4-7;用3-8材料制作的膜标为4-8。

[0094] 经检测,4-7的厚度约0.032毫米,幅宽约1800毫米,膜重约15克/平米,孔隙率约86~89%,膜拉伸强度>20MPa,透气性在300Pa空气压力下约为5.2mm/s,透湿性(氯化钙,正杯法)约为12000克水/平米/天。

[0095] 4-8的厚度约0.030毫米,幅宽约1800毫米,膜重约16克/平米,孔隙率约79~82%,透气性在300Pa空气压力下约为6.8mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为15000克水/平米/天。

[0096] 将4-7和4-8分别与尼龙6平织布(96克/平米)经点状聚氨酯贴合胶点将薄膜与布复合,得到复合面料5-7和5-8。并检测:

[0097] 复合面料5-7的耐水压初始大于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍大于100 kPa;膜面耐油性初始是7级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有6级;复合面料透气性;在300Pa空气压力下约为4.8mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为11000 克水/平米/天。车缝线处贴止水条的密封效果良好,所有性能指标都符合防水透气服装面料标准。

[0098] 相比之下,复合面料5-8的耐水压初始小于200kPa,经水洗10次后,耐水压仍小于100kPa;膜面耐油性初始是7级,经水洗10次后,膜面耐油性仍有6级;复合面料透气性;在300Pa空气压力下约为6.1mm/s,其透湿性(氯化钙,正杯法)约为13500克水/平米/天。车缝线处贴止水条的密封效果良好,虽然透气及透湿性极为优异,但其耐水压性能不符合防水透气服装面料标准。

[0099] 结论4:由此可见过量含氟离子交换树脂的4-8的透湿性虽更优异,但防水功能受负面影响。只有含氟离子交换树脂含量在本发明的正常推荐范围的4-7的透湿性及防水功能才能兼顾。

[0100] 综上所述得出如下结论:本发明发现本申请的高透湿含氟超疏油微孔膜在将高分子量聚四氟乙烯分散树脂与含氟离子交换树脂先共混,再与含氟烷基丙烯酸酯单体(分子量<3000),可选的,可再加入聚氨酯丙烯酸酯预聚体或无氟烷基丙烯酸酯或其混合物,及高温自由基引发剂,按顺序均匀共混,所获得的混合料,无需加入易燃易爆润滑油,可直接通过糊状挤出、压成带材、单向或双向拉伸,定型而后能制得防护功能更优的高透湿含氟超疏油微孔薄膜。其加工工艺安全性高,无三废问题,膜产品的防水性、耐油性、耐水洗性、抗污性较高。

[0101] 以上所述的实施方式仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。本领域技术人员对本发明所做的均等变化与修饰,皆应属于本发明所附的权利要求书的涵盖范围。