

# 聚四氟乙烯复合微滤膜的制备及性能表征

肖凯升<sup>1,2</sup>, 张浩凡<sup>1,2</sup>, 王震<sup>1,2</sup>, 王鹏<sup>1,2</sup>, 逯云龙<sup>3</sup>, 陈文清<sup>1,2\*</sup>

(1. 四川大学, 川大-日立环境应用技术研究中心, 四川 成都 610065; 2. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 3. 攀枝花市西区环境监测站, 四川 攀枝花 617068)

**摘要:**为解决聚四氟乙烯 (PTFE) 中空纤维膜大孔缺陷和表面亲水性差的问题, 采用亲水性 PTFE 平板膜作过滤层, PTFE 中空纤维膜作支撑层, 通过裹缠的方法制备 PTFE 复合微滤膜。实验中最佳的拉伸倍率为 300%~200%, 在此拉伸倍率下, PTFE 复合膜孔径分布均匀, 最可几孔径为 0.35  $\mu\text{m}$ , 最可几孔径占比为 75.9%, 最大孔径小于 0.4  $\mu\text{m}$ , 孔隙率大于 80%, 拉伸强度达到了 9.15 MPa, 爆破强度大于 0.3 MPa, PTFE 复合膜过滤层接触角为 70°, 纯水通量为 1 107 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )。

**关键词:**聚四氟乙烯; 复合微滤膜; 裹缠; 亲水性

中图分类号: TQ325.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0099-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.021

## Preparation and characterization of PTFE composite microfiltration membrane

XIAO Kai-sheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Hao-fan<sup>1,2</sup>, WANG Zhen<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>1,2</sup>,  
LU Yun-long<sup>3</sup>, CHEN Wen-qing<sup>1,2\*</sup>

(1. SCU-HITACHI Environment Applied Technology Research Center, Sichuan University, Chengdu 610065, China;  
2. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;  
3. Panzhihua West District Environmental Monitoring Station, Panzhihua 617068, China)

**Abstract:** In order to solve the macro-porous defects and poor surface hydrophilicity of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane, PTFE composite microfiltration membrane is prepared through wrapping method with hydrophilic PTFE flat membrane as the filter layer and PTFE hollow fiber membrane as the support layer. Based on experiments, the optimum tensile ratio is 300%~200%. Under optimum tensile ratio, the pore sizes of PTFE composite membrane distribute uniformly with the most probable pore size of 0.35  $\mu\text{m}$ , the proportion of the most probable pore size is 75.9%, the maximum pore size is less than 0.4  $\mu\text{m}$ , the porosity exceeds 80%, the tensile strength reaches 9.15 MPa, the explosive strength exceeds 0.3 MPa, PTFE composite membrane filter layer has a contact angle of 70 degree, and the pure water flux achieves 1 107 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ).

**Key words:** PTFE; composite microfiltration membrane; wrapping; hydrophilicity

近年来,随着城市工业化的快速发展,我国水环境质量的现状不容乐观,大量的生活用水、农田灌溉水被污染。相比于传统的污水处理工艺,膜生物反应器(Membrane Bio-Reactor,简称 MBR 工艺)具有出水水质低、耐冲击负荷能力强、占地面积小等优势<sup>[1-2]</sup>,获得水处理行业的普遍认可。MBR 是一种由活性污泥法与膜分离技术相结合的新型水处理技术,MBR 系统与微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)等膜处理装置组合使用,可以大大提高出水水质。以 PTFE 材料制成的膜丝的力学性能、机械性能较好<sup>[3-4]</sup>,经过多次冲洗和反冲洗后,基本不存在膜丝断裂的情况,同时膜通量可以恢复 90%以上;耐酸、耐碱、耐有机溶剂能力强,可以处理某些特种工业废水<sup>[5-8]</sup>,膜丝本身不会出现变化,因此以 PTFE 为材

质制作的膜丝在 MBR 系统中有着广泛的应用前景。

目前,用于污水处理的 PTFE 中空纤维膜的制备主要存在大孔缺陷和表面亲水性问题<sup>[10-11]</sup>,限制了其在水处理领域的应用。因此,制备孔径大小合理、孔隙率高、强度好、亲水性能好的 PTFE 微滤膜,将会降低 MBR 系统水处理过程中的运行费用,延长运行年限,提高膜生物反应器的污水处理效率和出水水质。

## 1 材料与试剂

PTFE 分散树脂, F106 型, 日本大金有限公司生产; 溶剂油, Isopar H 型, 埃克森美孚生产; PTFE 分散乳液, D310 型, 日本大金有限公司生产; PVA, 2488 型, 成都科龙化工试剂厂生产。

收稿日期: 2019-01-28; 修回日期: 2019-09-10

基金项目: 国家国际科技合作项目(2011DFA50430)

作者简介: 肖凯升(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为环境功能材料的研究与应用, 276537833@qq.com; 陈文清(1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向为环境功能材料的研究与应用及水环境和土壤环境生态修复, 通讯联系人, cwq69814@126.com。

## 2 实验方法

### 2.1 样品制备

(1) PTFE 中空纤维膜的制备: 采用 PTFE 分散树脂/溶剂油混合—挤出成型的方法制备。

(2) PTFE 平板膜的制备: 采用 PTFE 分散乳液/PVA 溶液共混—真空脱泡—刮膜—固化成膜的方法制备。

(3) 将中空纤维膜置于管式加热炉内加热一段时间后以一定速度进行拉伸, 分别设置一次拉伸倍率为 200%、300%、400%, 将一次拉伸后的中空纤维膜与一定宽度的带状平板膜以一定的角度进行裹缠; 将裹缠好的 PTFE 复合膜进行二次拉伸, 分别设置二次拉伸倍率为 150%、200%、250%, 裹缠的方法如图 1 所示。

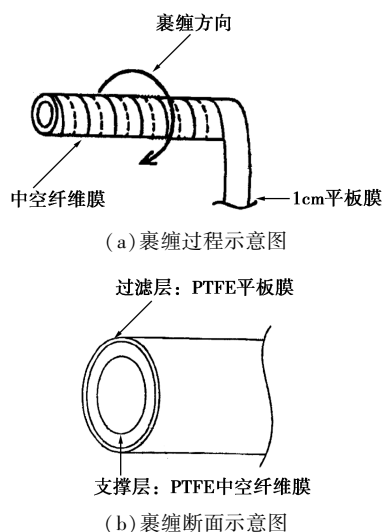


图 1 PTFE 复合微滤膜裹缠示意图

(4) 将一次拉伸倍率—二次拉伸倍率为 200%~150%、200%~200%、200%~250%、300%~150%、300%~200%、300%~250%、400%~150%、400%~200%、400%~250% 的 PTFE 复合膜进行烧制定型。

### 2.2 性能测试及表征

#### 2.2.1 拉伸强度测试

采用益环仪器科技(上海)有限公司生产的拉伸测试仪 YHS-229WG-2KN 进行测试。

#### 2.2.2 爆破强度测试

采用自制装置对 PTFE 复合膜过滤层与支撑层的黏附性能进行测试, 选取一定长度的 PTFE 复合膜, 一端封死, 水从另一端进入, 不断地增加进水压力, 观察过滤层从支撑层表面冲开时的压强, 即为 PTFE 复合膜的爆破强度。

#### 2.2.3 孔径测试

采用南京高谦功能材料科技有限公司生产的 PSDA-20 孔径分析仪进行测试。

#### 2.2.4 孔隙率测试

采用称重法进行测试, 其计算式为:

$$\varepsilon = (W_1 - W_2) / (\pi d D L \rho) \quad (1)$$

其中:  $W_1$  为 PTFE 复合膜的湿重, g;  $W_2$  为膜的干重, g;  $d$  为膜的厚度, mm;  $D$  为膜的外径, mm;  $\rho$  为常温下异丙醇的密度。

#### 2.2.5 SEM 分析

采用扫描电子显微镜观察复合膜支撑层、过滤层和横截面的微观形貌。

#### 2.2.6 红外吸收光谱测试

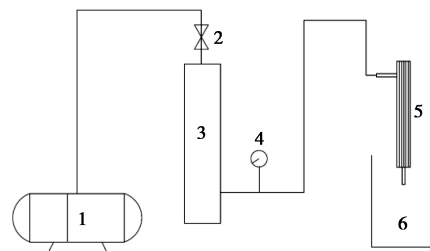
采用岛津公司生产的 IR Affinity-1 傅里叶红外光谱仪对 PTFE 复合膜表面的化学结构进行测试, 扫描范围为  $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 30 次。

#### 2.2.7 表面亲水性测试

采用德国 Kruss 公司生产的 DSA25S 静态接触角测量仪对 PTFE 复合膜的接触角进行测试。

#### 2.2.8 纯水通量测试

采用自制装置对 PTFE 复合膜的纯水通量进行测试, 装置如图 2 所示。



1—压力泵; 2—调压阀; 3—储水器; 4—压力表;  
5—膜组件; 6—接水容器

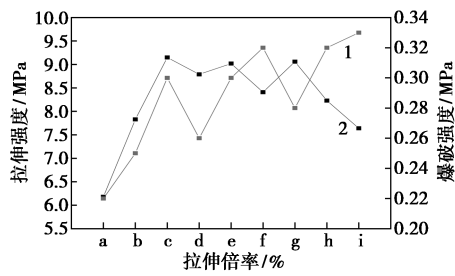
图 2 纯水通量测试装置

## 3 结果与分析

### 3.1 不同拉伸倍率下 PTFE 复合膜强度分析

不同拉伸倍率下 PTFE 复合膜的拉伸强度和爆破强度如图 3 所示。

由图 3 可以看出, PTFE 复合膜的拉伸强度与总拉伸倍率有关, 拉伸强度总体上随着总拉伸倍率的增加呈现出先增大后减小的趋势, 因此存在一个最大拉伸强度和最佳拉伸倍率区间。将一次拉伸倍率—二次拉伸倍率: 200%~150%、200%~200%、200%~250%、300%~150%、300%~200%、300%~250%、400%~150%、400%~200%、400%~250% 换



1—拉伸强度;2—爆破强度

a—200%~150%;b—200%~200%;c—200%~250%;  
d—300%~150%;e—300%~200%;f—300%~250%;  
g—400%~150%;h—400%~200%;i—400%~250%

图3 不同拉伸倍率下PTFE复合膜强度

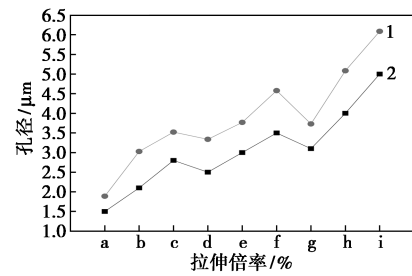
算成总拉伸倍率即为300%、400%、500%、450%、600%、750%、600%、800%、1000%。在加热拉伸过程中,PTFE基膜从结晶态转变为无定形态,此时出现大量纤维,纤维与纤维之间通过各层网孔的叠加作用结合在一起,使得PTFE复合膜的拉伸强度不断增加。最大拉伸强度对应的拉伸倍率为500%(c),再此拉伸倍率下拉伸强度达到了9.15 MPa,最佳拉伸倍率区间为450%~600%(c、d、e、g)。随着拉伸倍率的继续增加,超过600%(f、h、i)时,拉伸强度明显下降,这是因为部分纤维断裂减弱了纤维与纤维之间的叠加作用。

由图3还可以看出,对于相同的一次拉伸倍率,PTFE复合膜的爆破强度随着二次拉伸倍率的增大而增大,相同的一次拉伸倍率,爆破强度 $c > b > a$ 、 $f > e > d$ 、 $i > h > g$ ,这是因为随着二次拉伸倍率的增大,裹缠上去的平板膜对中空纤维膜施加的压力逐渐增大,使得两者结合更加紧密;PTFE复合膜的爆破强度不仅与二次拉伸倍率呈正相关关系,与一次拉伸倍率也有一定的正相关关系,相同的二次拉伸倍率,爆破强度 $g > d > a$ 、 $h > e > b$ 、 $i > f > c$ ,这是因为未拉伸的中空纤维膜呈现出硬性和脆性状态,随着一次拉伸倍率的增大,更多的纤维被拉开,支撑层中空纤维膜弹性和塑性变得更强,使得过滤层平板膜能更好地紧紧裹缠在中空纤维膜上。拉伸倍率c、e、f、h、i的爆破强度达到了0.3 MPa及以上。

### 3.2 不同拉伸倍率下PTFE复合膜孔径

不同拉伸倍率下PTFE复合膜支撑层的最可几孔径和最大孔径如图4所示。

由图4可以看出,支撑层孔径整体上随着拉伸倍率的增大而增大,最可几孔径范围为1.5~5 μm,最大孔径范围为1.888~6.088 μm。在要求获得高强度和高孔隙率膜的情况下,单独使用中空纤维膜



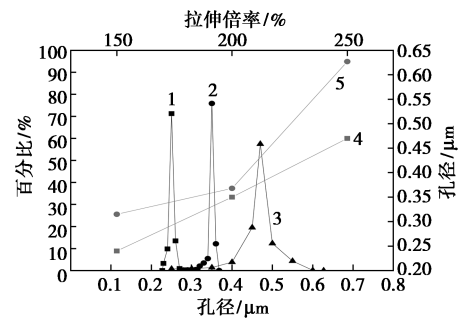
1—最大孔径;2—最可几孔径

a—200%~150%;b—200%~200%;c—200%~250%;  
d—300%~150%;e—300%~200%;f—300%~250%;  
g—400%~150%;h—400%~200%;i—400%~250%

图4 不同拉伸倍率下PTFE复合膜支撑层孔径

会存在大孔缺陷问题。

不同二次拉伸倍率下PTFE复合膜过滤层的孔径大小及分布如图5所示。



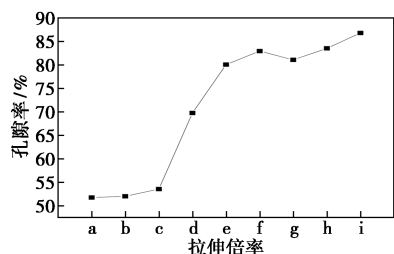
1—150%;2—200%;3—250%;4—最可几孔径;5—最大孔径

图5 不同二次拉伸倍率下PTFE复合膜过滤层孔径大小及分布

PTFE复合膜过滤层主要起截留悬浮物和部分大分子、细菌的作用。因此,相比复合膜支撑层,过滤层孔径要求可几孔径、孔径分布范围更加集中,最大孔径更小。由图5可以看出,当二次拉伸倍率为150%、200%时,PTFE复合膜过滤层都拥有较好的最可几孔径和最大孔径,最可几孔径分别为0.24 μm和0.35 μm,最可几孔径占比分别为71.3%和75.9%,孔径分布集中,最大孔径也能控制在0.4 μm以内。但当二次拉伸倍率为250%时,最可几孔径已经大于0.45 μm,最可几孔径占比只有57.5%,孔径分布相对分散,最大孔径也超过了0.6 μm。主要由于拉伸倍率过高,导致过滤层的结点-纤维结构被破坏,纤维之间的缝隙增大,从而出现孔径变化过大的现象。通过过滤层最可几孔径、最大孔径和孔径分布范围的综合分析,当二次拉伸倍率为150%、200%时,PTFE复合膜过滤层拥有良好的孔径大小及分布。

### 3.3 不同拉伸倍率下 PTFE 复合膜孔隙率分析

不同拉伸倍率下 PTFE 复合膜孔隙率如图 6 所示。



a—200%~150%; b—200%~200%; c—200%~250%;  
d—300%~150%; e—300%~200%; f—300%~250%;  
g—400%~150%; h—400%~200%; i—400%~250%

图 6 不同拉伸倍率下 PTFE 复合膜孔隙率

由图 6 可以看出,在拉伸倍率 a、b、c 情况下,PTFE 复合膜孔隙率均低于 55%,原因是因为第一次拉伸倍率不高,使得基膜纤维未被完全拉开,此时膜内的纤维—结点体系仍是以结点占主导地位,纤维数量不多,因此即使在第二次拉伸倍率增大的情况下,第二次拉伸只是将第一次拉伸出现的纤维继续拉长而已,结点并不会被拉开出现新的结点——纤维体系。当第一次拉伸倍率在 300% 及以上时,PTFE 复合膜的孔隙率均明显提高,这是因为膜内的纤维——结点体系以纤维占主导地位,纤维和纤维之间出现了大量的孔隙。在拉伸倍率 e、f、g、h、i 情况下,PTFE 复合膜孔隙率都能达到 80% 以上。

### 3.4 PTFE 复合膜形貌分析

最佳拉伸倍率综合分析表如表 1 所示。由表 1 可以看出,拉伸强度的最佳拉伸倍率区间为 450%~600% (c、d、e、g),拉伸倍率 c、e、f、h、i 的爆破强度达到了 0.3 MPa 及以上;根据孔径大小及分布分析,二次拉伸倍率为 150%、200% (a、b、d、e、g、h) 时,PTFE 复合膜过滤层拥有良好的孔径大小及分布;根据孔隙率分析,在拉伸倍率 e、f、g、h、i 情况下,PTFE 复合膜孔隙率都能达到 80% 以上。综合分析,最佳拉伸倍率为 300%~200% (e),在此拉伸倍率下,PTFE 复合膜能同时具有优良的拉伸强度、爆破强度、孔径和孔隙率。

表 1 最佳拉伸倍率综合分析表

性能	a	b	c	d	e	f	g	h	i
拉伸强度			√	√	√		√		
爆破强度			√		√	√		√	√
孔径	√	√		√	√		√	√	
孔隙率					√	√	√	√	√

注:“√”代表在此拉伸倍率下拥有优良的性能。

观察拉伸倍率 300%~200% 的 PTFE 复合膜的支撑层、过滤层以及横截面的微观形貌,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,支撑层作为拉伸受力主体,其结点——纤维延伸方向与拉伸方向一致,支撑层结点面积较小,结点—纤维结构体系以纤维为主,纤维分布均匀,结点与纤维之间的孔隙明显,在此拉伸倍率下的支撑层保证了整个 PTFE 复合膜的高强度和高孔隙率。过滤层由于是以一定角度紧紧裹缠在支撑层表面,因此其结点——纤维延伸方向与拉伸方向存在一定的倾斜角度,过滤层孔径较小,在支撑层获得高强度、高孔隙率的同时,整个 PTFE 复合膜还能获得很好的过滤性能。由于过滤层和支撑层都是由 PTFE 组成,在加热拉伸时,过滤层和支撑层会出现接触面纤维互相延展的情况,从而表现出一定自粘性,这也保证了整个 PTFE 复合膜拥有良好的爆破强度。

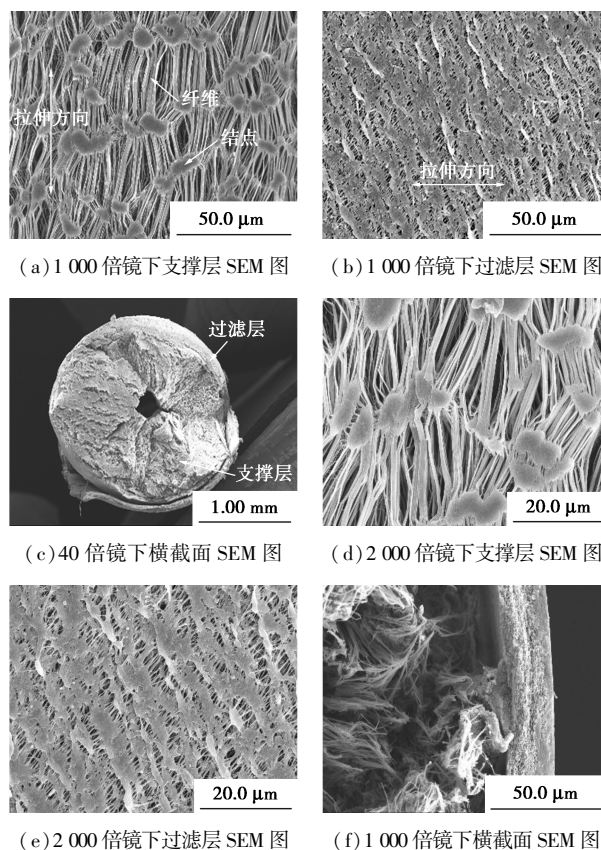


图 7 拉伸倍率 300%~200% 的 PTFE 复合膜的 SEM 照片

### 3.5 PTFE 复合膜红外光谱分析

PTFE 复合膜的红外图谱如图 8 所示。

由图 8 可以看出,PTFE 膜支撑层由于没有经过亲水改性,只在  $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$  处出现 C—F 的伸缩振动峰。而过滤层在  $1\ 730$ 、 $2\ 298$ 、 $3\ 330\ \text{cm}^{-1}$

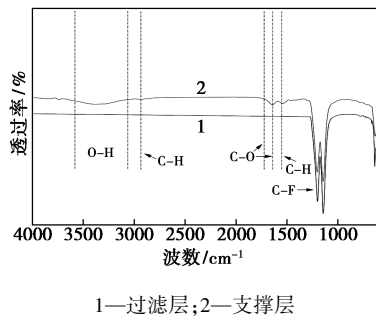


图8 PTFE复合膜的红外图谱

处出现新的伸缩振动峰。PTFE复合膜过滤层采用PVA/PTFE共混的方法进行改性,因此,在 $1730\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是PVA中C—O的伸缩振动峰,在 $2298\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是C—H的伸缩振动峰, $3330\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是O—H的伸缩振动峰。

### 3.6 PTFE复合膜亲水性观察

PTFE复合膜的接触角如图9所示。

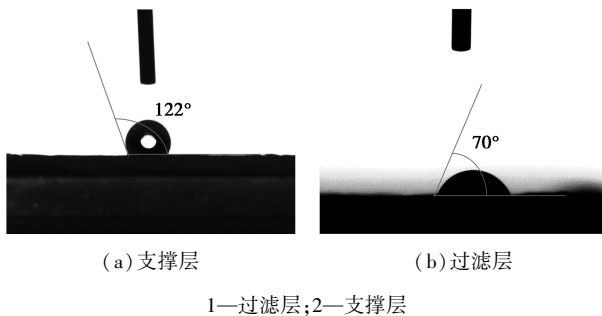


图9 PTFE复合膜的接触角

由图9可以看出,由于PTFE的表面自由能低,疏水性强,支撑层的接触角高达 $122^\circ$ ,也体现了纯PTFE膜的强疏水性。而过滤层由于是PVA/PTFE共混膜,膜表面拥有了亲水基团O—H,通过相似相容的原理,O—H极易与水分子之间通过分子键的作用力形成氢键,使得PTFE复合膜过滤层拥有较好的亲水性。

### 3.7 PTFE复合膜纯水通量

拉伸倍率 $300\% \sim 200\%$ 条件下PTFE复合膜的纯水通量如图10所示。

由图10可以看出,当进水压强从 $0.1\text{ MPa}$ 增加到 $0.24\text{ MPa}$ 时,纯水通量增加到 $1107\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,表明随着进水压强的不断增大,纯水通量也逐渐增大。当进水压强一定( $0.14\text{ MPa}$ )时,随着时间的增长,纯水通量先增加后维持不变。进水前 $30\text{ min}$ 纯水通量的增加是由于当压强一定时,纯水通量的大小与孔隙打开速率有关,随着进水时间的增加,没有被打开的孔隙逐渐被打开,纯水通量也逐渐增加,当

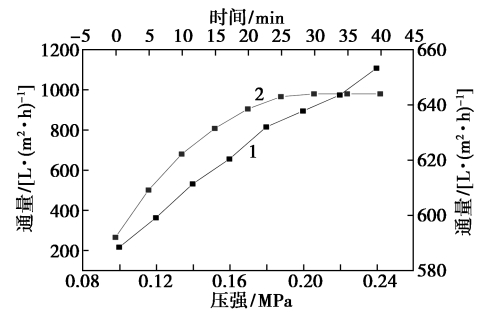


图10 PTFE复合膜的纯水通量

孔隙被全部打开时,纯水通量将稳定在一个范围。

## 4 结论

聚四氟乙烯复合微滤膜采用亲水性PTFE平板膜裹缠中空纤维膜制备,其最佳拉伸倍率为 $300\% \sim 200\%$ ,在此拉伸倍率下,PTFE复合膜能同时具有优良的拉伸强度、爆破强度、孔径和孔隙率。红外测试和接触角测试结果表明,PVA/PTFE共混膜能保证PTFE复合膜表面良好的亲水性。采用裹缠法成功解决了大孔缺陷和表面亲水性差的问题,制备出孔径小、孔隙率高、表面亲水性好、强度高、粘附性好、纯水通量高的PTFE复合微滤膜。

## 参考文献

- [1] 郭瑞丽,李玲.膜分离技术及其应用简介[J].新疆大学学报,2003,20(4):410-413.
- [2] 辛银平,李双凌,周记玲.膜分离技术在环境工程中的应用[J].环境与发展,2017,29(06):128-130.
- [3] 见雪珍.填充聚四氟乙烯复合材料的力学性能和摩擦磨损性能研究[D].上海:上海交通大学,2013.
- [4] 郑涛.PDMS/PTFE渗透汽化膜结构与分离性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2017.
- [5] 郭玉海,张华鹏.聚四氟乙烯中空纤维膜及其在印染废水处理中的应用[C]//2010威士邦全国印染行业节能环保年会论文集,2010:368-371.
- [6] 侯成成,黄磊,黄斌香.PTFE微孔薄膜在油水分离中的应用研究[J].水处理技术,2013,39(06):73-76.
- [7] 徐毅,王占生,杜晓文,等.HRT对一体式PTFE膜生物反应器运行效果的影响[J].中国环境科学,2012,32(12):2192-2198.
- [8] 许海亮,吴玉华,雷登科,等.MBR工艺处理工业园区电镀废水的中试应用研究[J].电镀与涂饰,2013,(8):46-49.
- [9] Zhui H L, Wang H J, Wang F, et al. Preparation and properties of PTFE hollow fiber membranes for desalination through vacuum membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446:145-153.
- [10] 黄庆林,肖长发,胡晓宇,等.聚四氟乙烯膜的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2010,26(05):123-126.
- [11] Tu C Y, Liu Y L, KueirRan Lee, et al. Surfacegrafting polymerization and modification on poly(tetrafluoroethylene) films by means of ozone treatment [J]. Polymer, 2005, 46(18):6976-6985. ■