聚四氟乙烯中空纤维膜的制备及应用研究进展

陈丽萍[1,2]，王　桦[1,2]，岳海生[1,2]，王晓辉[1,2]，陈佳月[1,2]，覃　俊[1,2]

（1.四川省纺织科学研究院，四川 成都 610072；
2.高技术有机纤维四川省重点实验室，四川 成都 610072）

摘　要：介绍了聚四氟乙烯中空纤维膜的国内外发展现状，阐述了聚四氟乙烯中空纤维膜的两种加工方法：糊料推压-拉伸-烧结法和载体法，简要概述了其应用领域。

关键词：聚四氟乙烯；中空纤维膜；制备；应用

中图分类号：TQ028.8　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1673－0356(2017)12－0005－03

聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene，PTFE），一种线性高分子聚合物，树脂包括分散树脂和悬浮树脂，分子链为螺旋状对称结构，树脂结晶度极高，相对分子质量一般为 10^6～10^7，密度 2.1～2.3 g/cm^3，玻璃化温度 327 ℃，热分解温度 415 ℃，可在－250～260 ℃下长期使用，在 400 ℃以上分解[1]。由于 PTFE 具有上述优良特性，PTFE 制品主要用在密封件、高温烟尘过滤、废水处理和其他要求高收缩强度、耐热和耐化学腐蚀的制品缝纫线等产业用纺织品领域[2]。近年来，随着环保压力的增大，我国相继涌现出了大量的关于环境治理方面的高技术过滤材料，被誉为“塑料王”的 PTFE 成为理想选材之一，被认为是潜在的制膜材料。PTFE 中空纤维膜由于具有耐酸碱性、耐腐蚀性、耐氧化性、耐高温、表面能低、力学性能优异和孔隙率高等特性而备受关注[3]。

1　PTFE 中空纤维膜的国内外发展现状

美国杜邦公司在 1960－1970 年首次采用单向拉伸法制备 PTFE 拉伸膜，产品主要用作密封件，1973 年美国 Gore 公司研制出一种 PTFE 双向拉伸微滤膜，在此之后日本和欧洲也相继出现，主要应用于化工、医药、纺织等领域。我国从 70 年代开始对 PTFE 进行研究，经多年的努力已拥有生产双向拉伸 PTFE 微孔膜的生产线[4]。PTFE 中空纤维膜作为膜材料的重要发展领域之一，具有比表面积大、通量大、孔隙率高等优势，具有良好的应用前景。目前，仅美国 Gore 公司和日本住友公司生产 PTFE 中空纤维膜，美国 Gore 公司的产品在国防军工、工业及民用领域均有涉及；日本住友、Sumitomo Electric 公司侧重研究亲水性、疏水性 PTFE 中空纤维膜；英属哥伦比亚大学聚焦 PTFE 树脂的预成型及挤出过程，运用有限元模拟研究 PTFE 树脂的流变行为[5]。我国在 PTFE 中空纤维膜的研究方面，目前仅处于实验室研究阶段，没有规模化生产。天津工业大学黄庆林等[6－7]采用凝胶纺丝法（又称载体法）将 PTFE 分散树脂与 PVA 共混，通过湿法纺丝工艺制备 PTFE 中空纤维膜。浙江理工大学郭玉海等[8－9]采用糊料挤出拉伸法制得 PTFE 中空纤维膜，四川省纺织科学研究院采用压坯－推挤－双向拉伸制备微孔可控的 PTFE 微原纤维中空纤维膜材料。

2　PTFE 中空纤维膜的制备

由于 PTFE 树脂不溶解、不熔融特性，采用传统的管膜制备方法难以实现，目前较为成熟的加工制备方法主要分为两种：糊料推压－拉伸－烧结法和载体法。

2.1　糊料推压－拉伸－烧结法

PTFE 树脂粒子由折叠的晶片构成，形成带状折叠结构，此种结构在受到挤压后，树脂粒子在压缩及剪切作用下片晶发生滑移，无定型区扩大，在进一步拉伸作用下，最终形成“原纤－结点”的微孔形态。PTFE 中空纤维膜的工艺流程及微孔结构形成过程如图 1 所示，PTFE 分散树脂通“推挤－拉伸－烧结”的加工工艺可制备出直径为 1～150 mm 的 PTFE 中空纤维膜。通过控制制膜过程中的拉伸倍数及拉伸温度，对 PTFE 中空纤维膜的力学性能、孔径大小、孔径分布进行调控，拉伸温度对孔径的影响如图 2 所示。

随着拉伸倍数的增大，PTFE 中空纤维膜中分子发生滑移，片晶滑动，原纤增多，原纤被进一步拉长，沿拉伸方向取向，结点变小，如图 3 所示。部分原纤劈裂，结点重组，导致孔径变大，孔隙率提高，同时原纤和

收稿日期：2017-07-31；**修回日期**：2017-10-21
收稿日期：2015 年四川省重点技术创新项目计划（2015XM026）
作者简介：陈丽萍（1983-），女，工程师，硕士研究生，主要研究方向为高技术纤维研究与开发，E-mail：chenliping678@163.com。

结点形成，分子进一步滑移受阻，不易再拉伸，膜尺寸稳定性提高。随着拉伸温度的升高，膜结晶度下降，发生成孔的无定型区增加，为孔径的扩大提供了空间，从而导致 PTFE 膜的孔径增大。拉伸后的 PTFE 中空纤维膜经烧结后，结点进一步熔融黏结，可有力提高 PTFE 膜强度及尺寸稳定性。

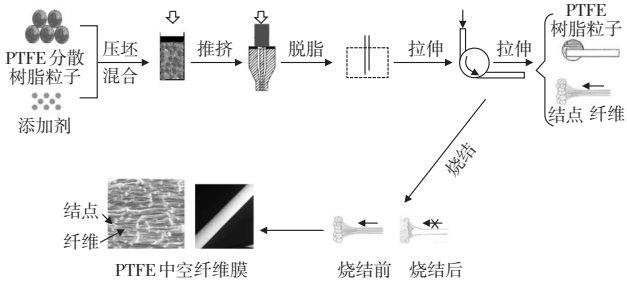


图 1 PTFE 中空纤维膜的工艺流程及微孔结构形成过程示意图

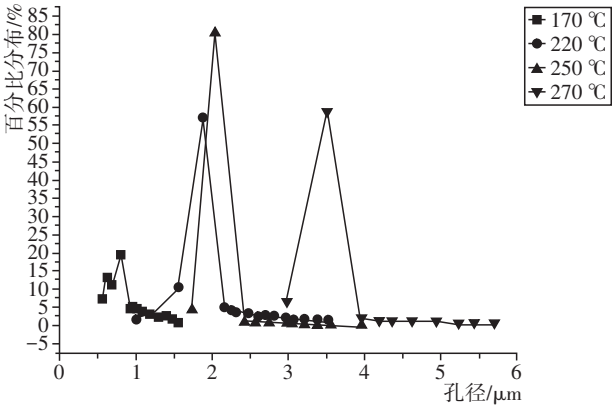
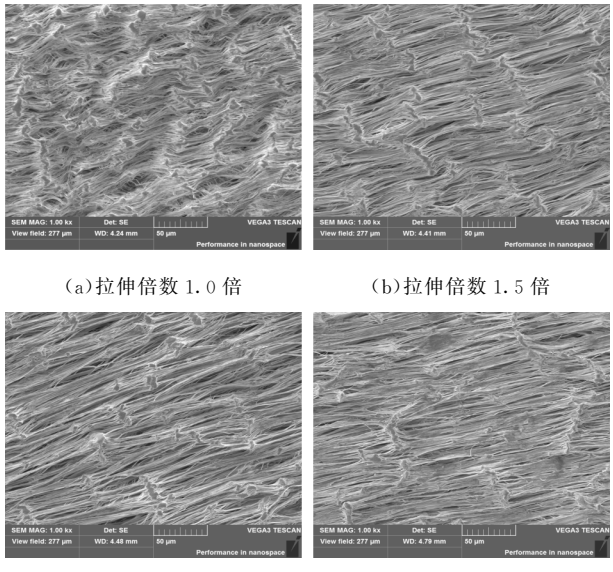


图 2 不同拉伸温度对孔径的影响[10]



(a)拉伸倍数 1.0 倍 (b)拉伸倍数 1.5 倍

(c)拉伸倍数 2.0 倍 (d)拉伸倍数 2.5 倍

图 3 不同拉伸倍数下的 PTFE 中空纤维膜 SEM 照片

2.2 载体法

载体法制备 PTFE 中空纤维膜是以聚乙烯醇(PVA)和硼酸(H_3BO_3)为载体，PTFE 分散乳液通过载体纺丝法制备 PTFE/PVA 初生中空纤维，再经烧结去除载体 PVA，同时在成膜体系中引入纳米无机粒子碳酸钙($CaCO_3$)，经后拉伸得到界面微孔结构的 PTFE/$CaCO_3$ 中空纤维膜。

载体法制备 PTFE 中空纤维膜主要涉及 PVA 和 H_3BO_3 络合机理及 PTFE 基质相与添加相 $CaCO_3$ 粒子之间形成的界面相分离微孔两方面。PVA 与 H_3BO_3 发生交联形成络合物，可提高制膜液黏度，同时减少载体 PVA 用量，络合机理如图 4 所示。PTFE/PVA 初生中空纤维未经拉伸时膜表面较为致密，无明显孔结构，添加相 $CaCO_3$ 粒子被基质相 PTFE 包覆，经拉伸后，作为添加相的 $CaCO_3$ 粒子与基质相 PTFE 界面发生相分离，形成界面微孔，界面微孔的数量和孔径随着拉伸倍数的增加呈增大趋势[11]。

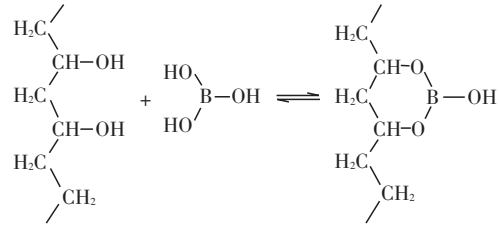


图 4 PVA 和硼酸的络合机理

3 PTFE 中空纤维膜的应用

3.1 工业废水及生活污水处理

PTFE 中空纤维膜已广泛用于纤维工业废水、造纸工业废水、城市生活污水处理。较传统废水处理方法，具有短流程，节能，实现闭路循环，防止二次污染及可回收再利用等优势。

3.2 海水淡化

PTFE 中空纤维膜在海水利用领域是理想的膜分离材料之一，如膜蒸馏海水淡化、气态膜法海水提溴、膜法海水烟气处理等[12]。

3.3 石油、天然气的勘探开采

PTFE 中空纤维膜在对石油、天然气勘探过程中产生的大量氨氮废水、丙烯腈废水、含酚废水和含油废水的处理，氢气回收，天然气脱水、脱 H_2S，烃类与 H_2、CO_2 分离中发挥了重要作用[13]。

3.4 工业高温尾气除尘及室内空气净化

PTFE 中空纤维膜有望用于工业高温尾气除尘领

域及室内空气净化领域，如在燃煤电厂、炼钢厂、水泥厂等领域，可代替现有布袋除尘，提高过滤精度及过滤效率，提高使用寿命。在室内空气净化领域，PTFE 中空纤维膜可对 PM2.5 进行有效过滤，并实现膜材料循环利用，避免二次污染。

3.5　其他领域

PTFE 中空纤维膜还可广泛用于医疗及食品饮料领域，可模拟人体血管，用作人体器官支架等。

4　结语

PTFE 中空纤维膜材料已成为学界、产业界和各消费领域关注的热点，我国在该新材料制备方面虽取得了较大进展，但在产业化及应用技术方面仍不成熟，加快其进程迫在眉睫。在市场需求的推动下，有望早日实现 PTFE 中空纤维膜的产业化及扩展该材料的应用领域。

参考文献：

[1]　李战雄，王标兵，欧育湘，等. 耐高温聚合物[M]. 北京：化学工业出版社，2007：222.

[2]　李建强，刘　宏. 氟纶纤维的特性、应用及鉴别检验[J]. 检测技术，2002，(9)：24.

[3]　刘国昌，高从堦，郭春刚，等. PTFE 中空纤维膜微孔结构调控技术研究进展[J]. 功能材料，2016，47(S1)：38－48.

[4]　金王勇. PTFE 中空纤维膜的研制及其在膜蒸馏中的应用研究[D]. 杭州：浙江理工大学，2012.

[5]　王　峰. 非对称结构 PTFE 中空纤维膜的制备及分离性能研究[D]. 杭州：浙江理工大学，2016.

[6]　HUANG Q，XIAO C，HU X. Preparation and properties of polytetrafluoroethylene/$CaCO_3$ hybrid hollow fiber membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science，2012，123(1)：324－330.

[7]　HUANG Q L，XIAO C F，HU X Y，*et al*. Study on the effects and properties of hydrophobic poly(tetrafluoroethylene) membrane[J]. Desalination，2011，277(1)：187－192.

[8]　张华鹏，朱海霖，王　峰，等. 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备[J]. 膜科学与技术，2013，33(1)：17－21.

[9]　王　峰，朱海霖，张华鹏，等. 聚四氟乙烯包缠中空纤维膜的制备及其亲水改性 [J]. 纺织学报，2016，37(2)：35.

[10]　高性能聚四氟乙烯中空纤维膜制备及表征. https://wenku.baidu.com/view/63972a558762caaedd33d4f6.html.

[11]　黄庆林，肖长发，胡晓宇. PTFE/$CaCO_3$ 杂化中空纤维膜制备及其界面孔研究[J]. 膜科学与技术，2011，31(6)：46－49.

[12]　钱知勉，包永忠. 氟塑料加工与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2010.

[13]　林碧亮，周　旭，李　军，等. 中空纤维膜的制备方法及应用现状[J]. 舰船防化，2011，(6)：42.

Preparation and Application of PTFE Hollow Fiber Membrane

CHEN Li-ping[1,2]，WANG Hua[1,2]，YUE Hai-sheng[1,2]，WANG Xiao-hui[1,2]，CHEN Jia-yue[1,2]，Qin Jun[1,2]

(1. Sichuan Textile Scientific Research Institute，Chengdu 610072，China；

2. High-tech Organic Fiber Key Laboratory of Sichuan Province，Chengdu 610072，China)

Abstract：The development situation of PTFE hollow fiber membrane were introduced at home and abroad. Two kinds of processing method of PTFE hollow fiber membrane were described，including paste extrusion-stretching-sintering method and carrier method. The application field of PTFE fiber membrane was previewed.

Key words：PTFE；hollow fiber membrane；preparation；application

世界首批荧光蚕茧在日本群马上市　欲追赶中国丝绸

据日本 NHK 电视台报道，由日本国家研究机关开发，群马县内的养蚕农户培育的荧光蚕茧首次上市，并在群马县前桥市发布公开。由农户量产荧光蚕茧在世界上尚属首次。

“荧光蚕丝”是通过改组蚕的遗传基因，从而使其所产的蚕丝能够散发绿色荧光的成果。这种蚕丝由日本国立研究开发法人“农研机构”在世界范围内首次研发成功，并且从 2015 年起，农研机构就和群马县蚕丝技术中心一起投入了荧光蚕丝量产化的努力之中。

蚕茧长 4 cm，宽 2.5 cm，在蓝色 LED 灯的照射下，再使之通过黄色滤光器，就能看到蚕茧散发着绿色的荧光。这些蚕茧将在新年的时候被送至京都西阵织工坊，计划灵活应用于室内装饰和舞台演出等地。

（摘自：环球网）