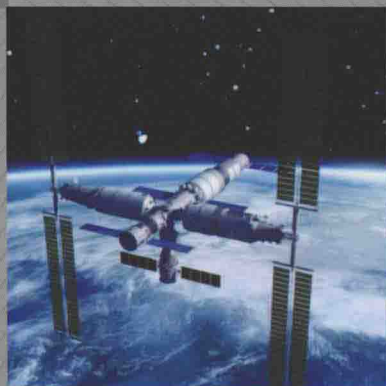


“十三五”国家重点图书 | 高新纺织材料研究与应用丛书



聚四氟乙烯 过滤材料

JUSIFUYIXI GUOLÜ CAILIAO

郭玉海 张华鹏 朱海霖 陈建勇 唐红艳 © 等著



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

“十三五”国家重点图书 | 高新纺织材料研究与应用丛书



聚四氟乙烯 过滤材料

郭玉海 张华鹏 朱海霖 陈建勇 唐红艳 © 等著



中国纺织出版社有限公司

内 容 提 要

本书系统介绍了编写团队多年来在聚四氟乙烯微孔膜的制备、表面改性及应用方面的研究成果,重点涉及聚四氟乙烯平板微孔膜和聚四氟乙烯中空纤维膜的制备与加工技术、制备参数对微孔膜结构与性能的影响、拉伸成孔与热定型机理、膜结构与性能调控,聚四氟乙烯微孔膜的亲水与超疏水改性及其对膜结构与性能的影响,基于聚四氟乙烯微孔膜的膜吸收、膜蒸馏、膜渗透蒸馏等在脱盐、废水处理和食品加工等领域的应用研究。

本书可供纺织、材料、环保、化工、食品等相关行业 and 专业的工程技术人员、科研人员及院校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚四氟乙烯过滤材料 / 郭玉海等著. — 北京: 中国纺织出版社有限公司, 2022.8

(高新纺织材料研究与应用丛书)

“十三五”国家重点图书

ISBN 978-7-5180-9307-6

I. ①聚… II. ①郭… III. ①聚四氟乙烯—过滤材料
IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2022) 第 006098 号

责任编辑: 孔会云 特约编辑: 蒋慧敏 责任校对: 王花妮
责任印制: 王艳丽

中国纺织出版社有限公司出版发行

地址: 北京市朝阳区百子湾东里A407号楼 邮政编码: 100124

销售电话: 010—67004422 传真: 010—87155801

<http://www.c-textilep.com>

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

唐山玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2022年8月第1版第1次印刷

开本: 710×1000 1/16 印张: 20.5

字数: 310千字 定价: 128.00元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换



中国纺织出版社有限公司
官方微博



中国纺织出版社有限公司
官方微信

前 言

采用乳液聚合的聚四氟乙烯分散树脂为原料,经过糊状挤出和拉伸膨化等机械加工方式制备的聚四氟乙烯微孔膜是膨体聚四氟乙烯(expanded PTFE, ePTFE)中的一种,它具有聚四氟乙烯材料所固有的耐高低温、耐化学腐蚀、阻燃、低摩擦系数和表面惰性等特点,同时具有丰富的多微孔结构、低密度、可压缩等特征,被广泛应用于分离过滤、防水透湿服装、低压密封、生物相容等应用领域,在纺织、化工、医药、食品、环保、建筑、能源、电子、生物医学、航空航天等多个领域具有广泛的应用。以美国高尔(Gore)公司为首的国外公司早在20世纪70年代就开始研发生产聚四氟乙烯微孔膜制品,经过近50年的发展,目前如美国戈尔(Gore)、丹纳(Pall)、康宁(Corning)、唐纳森(Donaldson)、通用电气(GE eVent)、德国默克(Merck)、日本住友(Sumitomo)、日本大金(Daikin)等国外知名公司均在不同应用领域生产和供应聚四氟乙烯微孔膜制品。我国在20世纪80年代就开始研究开发聚四氟乙烯微孔膜制品,目前国内已经有几十家公司可以生产,部分产品达到国际先进水平,应用领域也从最初的纺织服装不断扩大到工业应用的各个细分领域。

国内外许多高校和科研院所的研究和开发人员在聚四氟乙烯微孔膜的制备、改性、应用及其原料、加工、结构、性能等方面进行了深入广泛的探究,本书作者团队从20世纪90年代开始参与和从事我国聚四氟乙烯微孔膜相关领域的研究开发工作,承担了多项国家级和省部级项目,获得多项国家级和省部级科技奖励,获授权发明专利50余件,发表学术论文100余篇,指导硕博士论文40余篇。本书内容是作者团队的部分研究成果的总结与提炼。

全书共分4章,第1章在介绍聚四氟乙烯平板微孔膜的制备、加工和应用进展的基础上,分析了拉伸倍数、拉伸速度、拉伸温度、热定型温度与时间等制备参数对膜结构与性能的影响;基于有限元分析和横向拉伸试验,分析了制备参数对膜结构与性能非均匀性的影响规律,提出PTFE平板微孔膜横向拉伸均匀性的调控与品质提高方法。

第2章在总结PTFE中空纤维膜制备技术研究进展和加工技术的基础上,给出了糊状挤出原料及配方、挤出设备参数和拉伸、定型参数对中空纤维膜的结构与性能的影响规律。为进一步提高中空纤维膜的过滤性能,降低膜的孔径,提高膜的

孔隙率，提出了包缠法制备非对称结构PTFE中空纤维膜的方法，研究了包缠膜制备参数和包缠方法对包缠膜收缩性和剥离强度的影响，实现了非对称PTFE中空纤维膜的无缝包缠和无胶黏结，验证了所制备非对称PTFE中空纤维膜在气固和液固分离中的优异分离性能。

第3章在综述PTFE微孔膜亲水改性和超疏水改性研究进展、对比各种改性方法的基础上，首先提出了物理吸附与表面聚合亲水性聚合物亲水改性方法，以及改性条件对膜亲水性能的影响，分析了PTFE微孔膜的物理吸附机制。系统研究了PTFE微孔膜表面聚合聚乙烯醇（PVA）、共聚合丙烯酸—苯乙烯磺酸钠P（AA-co-Nass）、氨丙基三乙氧基硅烷（APTES）杂化PVA、氮丙啶Sac-100交联聚丙烯酸（PAA）、双胺基有机硅交联PAA亲水复合膜的表面结构、表面性能及其抗污性，为PTFE亲水微孔膜在固液分离领域的应用奠定了基础。进一步研究了溶胶凝胶法和热处理法对PTFE微孔膜超疏水改性后膜结构与性能的变化规律，为PTFE微孔膜在膜蒸馏、膜吸收及膜渗透蒸馏等过程中的应用奠定了基础。

第4章系统研究了真空膜蒸馏、空气间隙式膜蒸馏、太阳能气隙式膜蒸馏在海水脱盐淡化中的应用、渗透蒸馏在茶多酚浓缩中的应用、膜蒸馏在印染反渗透浓水及垃圾渗滤液深度处理上的应用，探讨了膜结构与性能、操作参数等对膜蒸馏产水通量、截留率等过滤性能、膜污染与稳定性、产水指标效果的影响规律，并进一步探索了膜吸收法在CO₂去除和再生上的初步应用。

本书是在众多研究和开发人员共同努力下完成的。在试验与分析方面，王峰、李成才、徐欢、王永军、金王勇、刘鸣、李玖明、王红杰、岳程、丁闫保、张娇娇、王燕敏、靳辉、乔稳、胡超、谢琼春、沈奕骏、薛思快、代百会、梅德俊、王捷琪、马训明、阳建军、张乐伟、陈锋、刘加云、段国波、胡剑安等著者课题组的硕士和博士研究生付出了艰辛的努力；本书中的样品试制、试验装置搭建、废水样品提供、装置稳定性测试等内容，得到浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司、东大水业集团有限公司等单位，以及夏前军、郝新敏、来侃、陈美玉、陈晓美、傅叶明、吴益尔、姜学梁、杨建林、朱琪琪、王宝忠、徐淦芳、徐志梁等的大力支持，在此一并表示感谢。

由于时间仓促与作者水平所限，书中难免存在疏漏和欠缺，恳请读者批评指正。

著者

2021年10月

目 录

第 1 章 聚四氟乙烯平板微孔膜制备关键技术研究	1
1.1 概述	1
1.1.1 PTFE平板微孔膜的应用进展	1
1.1.2 PTFE平板微孔膜制备技术研究进展	3
1.1.3 PTFE平板微孔膜加工技术概述	7
1.2 制备参数对PTFE平板膜微孔结构的影响	10
1.2.1 双向拉伸工艺参数的影响	10
1.2.2 热定型工艺参数的影响	14
1.3 PTFE平板微孔膜的拉伸均匀性分析	16
1.3.1 PTFE平板微孔膜横向厚度均匀性	16
1.3.2 PTFE平板微孔膜横向微孔结构均匀性	16
1.3.3 PTFE平板微孔膜横向结晶结构均匀性	19
1.3.4 PTFE平板微孔膜表面润湿性及黏结性能不匀	21
1.4 PTFE平板微孔膜横向拉伸形变机制分析	23
1.4.1 拉伸过程的有限元模拟	24
1.4.2 拉幅机内横向拉伸过程的有限元模拟	25
1.4.3 弓曲现象的有限元分析	28
1.5 制备参数对PTFE平板微孔膜结构均匀性的影响及调控	31
1.5.1 横向拉伸温度对PTFE平板微孔膜厚度和微孔结构的影响	31
1.5.2 横向拉伸速率对PTFE平板微孔膜厚度和微孔结构的影响	32
1.5.3 热定型温度对PTFE平板微孔膜结构及尺寸稳定性的影响	34
1.5.4 PTFE平板微孔膜均匀性调控	36
参考文献	37
第 2 章 PTFE中空纤维膜制备技术研究	42
2.1 概述	42
2.1.1 PTFE中空纤维膜制备研究进展	42

2.1.2	PTFE中空纤维膜加工技术	45
2.2	制备参数对PTFE中空纤维膜结构的影响	46
2.2.1	润滑剂种类及对比对膜结构的影响	46
2.2.2	挤出口模参数对膜结构的影响	49
2.2.3	单向拉伸制备参数对膜结构的影响	50
2.2.4	热定型工艺参数对膜结构的影响	54
2.3	包缠法制备非对称结构的PTFE中空纤维膜	58
2.3.1	PTFE中空纤维膜的无缝包缠	58
2.3.2	PTFE中空纤维膜的无胶黏结	61
2.3.3	非对称结构对PTFE中空纤维膜分离性能的影响	65
	参考文献	70
第3章	聚四氟乙烯微孔膜的表面改性	75
3.1	PTFE微孔膜表面改性方法与进展	75
3.1.1	亲水改性	75
3.1.2	超疏水改性	80
3.2	PTFE/Fe(OH) ₃ /PAA亲水复合膜	84
3.2.1	吸附条件对PTFE微孔膜吸附量的影响	84
3.2.2	Fe(OH) ₃ 胶体的吸附对PTFE微孔膜亲水性能的影响	86
3.2.3	Fe(OH) ₃ 胶体的吸附对PTFE微孔膜表面形貌的影响	88
3.2.4	PTFE膜与Fe ³⁺ 间相互作用分析	89
3.2.5	溶液离子特性与吸附作用的关系	91
3.2.6	PTFE微孔膜吸附Fe(OH) ₃ 胶体的稳定性研究	94
3.2.7	聚合条件对PTFE微孔膜增重率的影响	96
3.2.8	PTFE/Fe(OH) ₃ /PAA复合膜的结构	99
3.2.9	PTFE/Fe(OH) ₃ /PAA复合膜的亲水性能	102
3.3	PTFE/PVA亲水复合膜	104
3.3.1	反应条件对PTFE微孔膜增重率的影响	104
3.3.2	PTFE/PVA复合膜的表面结构	106
3.3.3	PTFE/PVA复合膜的抗污性	110
3.4	PTFE/P(AA-co-NaSS)亲水复合膜	115
3.4.1	PTFE/P(AA-co-NaSS)复合膜的表面结构	115

3.4.2	PTFE/P(AA-co-NaSS)复合膜的性能	117
3.4.3	PTFE/P(AA-co-NaSS)复合膜表面特性与抗污性关系研究	118
3.5	PTFE/(PVA—APTES)亲水复合膜	120
3.5.1	PTFE/(PVA—APTES)复合膜的表面结构	121
3.5.2	PTFE/(PVA—APTES)复合膜的表面特性	122
3.5.3	PTFE/(PVA—APTES)复合膜的抗污性	124
3.6	PTFE/Sac-100交联PAA亲水复合膜	130
3.6.1	PTFE/Sac-100交联PAA复合膜的结构分析	132
3.6.2	膜表面润湿性与水渗透能力分析	136
3.6.3	抗污染性能和稳定性分析	139
3.7	PTFE/双氨基有机硅交联PAA亲水复合膜	142
3.7.1	PTFE/双氨基有机硅交联PAA复合膜的结构分析	143
3.7.2	膜表面润湿性与水渗透能力分析	147
3.7.3	改性膜的过滤性能与抗污染性能分析	150
3.8	溶胶凝胶法PTFE微孔膜的超疏水改性	154
3.8.1	疏水改性对膜表面结构与性能的影响	154
3.8.2	超疏水改性对膜过滤性能的影响	162
3.9	热处理法PTFE微孔膜的超疏水改性	163
3.9.1	热处理法对PTFE膜疏水性的影响	163
3.9.2	热处理法对膜疏水性影响原因分析	164
	参考文献	169
第4章	PTFE微孔膜的应用研究	178
4.1	膜蒸馏及其研究进展	178
4.1.1	膜蒸馏的原理及特点	178
4.1.2	膜蒸馏的主要形式	179
4.1.3	膜蒸馏的应用	182
4.2	膜吸收及其研究进展	183
4.2.1	膜吸收原理及特点	183
4.2.2	膜吸收的应用	185
4.3	真空膜蒸馏脱盐研究	186
4.3.1	试验装置与材料	186

4.3.2 操作条件对VMD性能的影响..... 188

4.3.3 膜污染清理及膜通量恢复 192

4.3.4 膜污染周期 194

4.3.5 膜通量恢复 195

4.4 空气间隙式膜蒸馏脱盐研究 197

4.4.1 试验装置与材料 197

4.4.2 膜结构对膜蒸馏性能的影响 200

4.4.3 操作条件对膜蒸馏性能的影响 203

4.5 太阳能气隙式膜蒸馏脱盐研究 211

4.5.1 试验装置与材料 211

4.5.2 热料液进口温度和流量对膜蒸馏产水通量和电导率的影响 212

4.5.3 冷料液进口温度对膜蒸馏产水通量和电导率的影响 213

4.5.4 不同天气条件下太阳能蓄热温度对膜蒸馏产水通量和电导率的影响 214

4.5.5 组件连接方式对产水通量和电导率的影响 216

4.5.6 稳定性测试 217

4.6 渗透蒸馏用于茶多酚浓缩的研究 220

4.6.1 试验装置与材料 221

4.6.2 膜结构对渗透通量和截留率的影响 226

4.6.3 操作条件对PTFE中空纤维膜渗透通量和截留率的影响..... 229

4.6.4 操作条件对PTFE平板膜渗透通量和截留率的影响..... 232

4.6.5 膜污染与膜清洗 236

4.7 膜蒸馏处理印染反渗透浓水的研究 239

4.7.1 试验装置与材料 239

4.7.2 膜结构对产水通量和产水指标的影响 240

4.7.3 浸没式真空膜蒸馏过程的影响因素 244

4.7.4 膜的稳定性测试与膜清洗 253

4.8 膜蒸馏处理垃圾渗滤液的研究 257

4.8.1 试验装置与材料 257

4.8.2 膜结构对产水通量和产水指标的影响 260

4.8.3 操作条件对产水通量和产水指标的影响 264

4.8.4 操作条件对SGMD膜污染的影响 271

4.8.5 膜清洗 290

4.9 膜吸收法去除CO₂气体的研究 296

4.9.1 试验装置与材料 296

4.9.2 PTFE中空纤维膜结构对CO₂气体的传质性能影响 300

4.9.3 膜吸收工艺参数对去除CO₂气体传质性能的影响 302

4.9.4 热再生工艺参数对吸收剂再生性能的影响 309

参考文献 312

第1章 聚四氟乙烯平板微孔膜制备 关键技术研究

1.1 概述

聚四氟乙烯（PTFE）是一种物理化学性能非常优良的高分子聚合物，双向拉伸PTFE微孔膜是在PTFE分散树脂中添加少量润滑剂的情况下，经过机械拉伸制得的。PTFE微孔膜具有PTFE树脂的所有特性：耐酸碱、耐老化、憎水、摩擦系数极低、难黏和较宽的使用温度范围。经过双向拉伸制备的PTFE微孔膜具有由微原纤和节点形成的多孔结构，孔径为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ ，每平方毫米的面积上约有上千万个微孔，孔隙率高达80%以上，这种微孔结构决定了薄膜特殊的性能，成功应用于功能服装、环保除尘、食品、医疗、过滤、密封等领域。

1.1.1 PTFE平板微孔膜的应用进展

20世纪60年代，美国杜邦（DuPont）公司首先用单向拉伸方法制得PTFE拉伸膜^[1-2]，但其微孔的大小、孔隙率、膜的强度都不是十分理想。此后，美国Gore公司于1976年率先发明了双向拉伸PTFE微孔膜^[3-5]，从而极大地促进了PTFE微孔膜的发展。继美国之后，日本以及欧洲的很多国家也进行了研制工作，其中日本在这方面的研究取得了很大进展，并申请了多项专利^[6-7]。但由于各国对制备技术保密，到目前为止，还只有几家公司生产销售PTFE微孔膜，像Gore、Pall、Millipore、Whatman、Gelman、DDS、Dominick、Sartorius和日本Sumitomo等，其中以美国Gore公司的Gore-Tex®专利产品销售量最大，该公司生产2000多种相关产品，1998年销售额已高达60亿美元^[8]。

在应用方面，Gore公司率先将PTFE微孔膜与织物黏合后作为防水透湿的功能面料，成功地解决了防水与透湿两者不可兼得的难题而风靡市场。PTFE微孔膜层

压织物不仅有极佳的防水透湿性能，且由于其微孔极细，纵向多呈弯曲状，大大减弱了膜内外两侧空气间的对流，因而PTFE微孔膜层压织物还兼有防风、保暖的功能。Gore公司于20世纪70年代率先将PTFE与聚氨酯（PU）的复合膜与织物黏合后作为防水透湿功能面料，目前成为户外服装、防护服及欧美军队的重要装备品之一。近年来，Gore公司为降低湿阻抗等级，提高透湿指数，推出纯PTFE复合面料。就防水、透气、耐洗涤等综合指标而言，以Gore公司的产品为最优。

在过滤和分离技术领域，Gore公司倡导使用PTFE微孔膜，如控制工业污染的过滤袋、医用器械的无菌隔离、半导体工业中的气体交换元件和家用真空吸尘器等。另外，PTFE的化学惰性和耐热稳定性更拓宽了其应用领域，无论是置于苛刻的化学环境下还是暴露于高温条件下，或是要求生物相容性及低化学可萃取的场合，PTFE微孔膜均被视为理想的材料。在工业高温除尘领域，美国Gore公司和Donaldson公司的PTFE平板微孔膜最为著名。PTFE微孔泡点膜需要精准控制泡点（即最大孔径）、厚度、透气量等指标，其主要用于食品和医药领域的除菌。尤其是厚度在50~80 μm 的泡点膜，被美国Donaldson公司和日本Sumitomo公司垄断。用于水过滤的PTFE微孔膜是在泡点膜的基础上进行亲水改性，用于废水净化、食品、医药、除菌^[9]等领域，目前由Sumitomo公司垄断该产品。

此外，由于PTFE微孔膜还具有很好的抗血栓能力和生物相容性，不会引起机体的排斥，同时PTFE微孔膜具有多微孔结构，用作医用材料易使人体内纤维组织的成纤维细胞穿过孔隙生长，从而使PTFE微孔膜与组织“合二为一”，因此PTFE微孔膜在生物医学领域的应用越来越广泛，并受到医学工作者的重视。目前Gore公司的PTFE微孔膜已成功用于多种康复解决方案，包括用于软组织再生的人造血管和补片以及血管、心脏、普通外科和整形外科的手术缝合等。

我国从20世纪70年代以后也开始了研制PTFE微孔膜的工作，但长期以来一直停留在单向拉伸工艺。“七五”期间，原轻工部列题，“八五”攻关，由北京塑料研究所等单位研究开发了幅宽0.5m的单向拉伸PTFE薄膜，并解决了一些复合上的问题。同时，解放军总后勤部军需装备研究所、上海纺织科学研究院、上海大宫新材料有限公司、上海凌桥环保设备厂、宁波昌琪氟塑料制品有限公司、宁波登天氟材料有限公司、原化工部及上海科委组织的上海塑料研究所等单位也展开了研究。并于1989年开发出幅宽0.5m的双向拉伸PTFE微孔膜，1990年开发出幅宽1.2m的工业用PTFE微孔膜。此后，解放军总后勤部军需装备研究所于1997年底建成国内第一条宽幅双向拉伸PTFE微孔膜生产线和年产300万米层压织物的复合生产线。目前，在浙江宁波和湖州、河南、上海等地拥有双向拉伸PTFE微孔膜生产线

数十条^[10]。在应用方面,经过近几年的努力,已在环保除尘、功能服装等领域得到广泛应用。如在中常温环保除尘领域,用于电子、医药、医院等的室内空气净化;高温领域,在电厂、冶金、垃圾焚烧等高温尾气烟尘处理上则应用较少,根本原因是薄膜品质差以及所需要的耐高温支撑材料性能存在缺陷等。目前,国内生产的PTFE平板膜大多用于除尘领域,与美国Donaldson产品比较,厚度偏薄(一般低于 $10\mu\text{m}$, Donaldson公司的产品厚度为 $12\sim 20\mu\text{m}$),因此滤膜使用寿命短。我国PTFE滤膜的加工工艺和设备是在服装膜和除尘膜基础上发展而来,因此尚未有成熟的泡点膜、亲水膜加工技术,我国在泡点膜加工和亲水改性等技术方面需要重点研发^[11]。

1.1.2 PTFE平板微孔膜制备技术研究进展

PTFE微孔膜的制备方法有很多种。主要有:萃取成孔剂成孔法,如Lo等^[12]通过在PTFE中添加成孔剂NaCl,并将PTFE制成薄膜,然后再利用加热水洗的方法将NaCl除去,NaCl留下的空位即形成空隙,这种方法制成的微孔膜孔径最小为 $0.1\mu\text{m}$ 。Zhang等^[13]采用 ZnAc_2 和NaCl作为成孔剂制备了PTFE微孔膜,孔径在 $100\sim 200\text{nm}$ 。天津工业大学Huang等^[14-15]采用PTFE分散树脂在PVA辅助下浇筑成膜,通过烧结合分解PVA方法制备了PTFE微孔膜,在冷拉之后形成微孔增加。总体而言,成孔剂法和辅助成膜法制备的PTFE微孔膜虽然孔径很小,但孔隙率很低。Xiong等^[16]采用PTFE乳液/PVA溶液静电纺丝烧结法制备了PTFE纳米纤维膜,Kang等^[17]采用PTFE乳液/PVA作为纺丝液,制备了含有 Fe_2O_3 催化剂的PTFE纳米纤维膜。静电纺丝法制备PTFE纳米纤维膜的力学性能较差,一般要在纺丝载体如PVA的辅助下进行,纯PTFE纳米纤维的形成借助高温烧结合分解纺丝载体,制备流程较长,产量较低。

美国杜邦公司首次采用单向拉伸法制备PTFE微孔膜^[18],但此法难以精确控制PTFE分离膜的孔径及孔隙率。随后,美国Gore公司采用双向拉伸法制备膨体PTFE微孔膜^[19-22],通过快速拉伸未烧结的PTFE挤出带,然后再对拉伸后的薄膜进行热定型处理,以提高其强度和固定其孔结构来制备PTFE微孔膜,该方法制成的微孔膜由于具有特殊的孔结构,是目前制备高性能PTFE微孔膜的主要方法,制备过程中可对PTFE分离膜的孔径、孔隙率及力学性能进行有效控制,自此PTFE双向拉伸微孔膜得以大规模生产。继美国以后,日本、瑞士、德国、英国也开展了研制工作,其中日本在这方面的研究取得了很大进展,除与Gore公司合作外,还自行研制了多层、多孔、半烧结的PTFE薄膜。

目前,虽然双向拉伸成型工艺已经成功地应用于PTFE微孔膜的生产,但研究人员发现,在制备PTFE微孔膜的过程中,不同工艺条件下生产的PTFE微孔膜的结构性能,特别是膜的微孔结构有着很大差异。例如,Tanaru^[23]通过控制PTFE烧结的程度,制备了最大孔径 $0.3\mu\text{m}$ 的微孔膜。Bacino^[24]通过纵向和横向拉伸制备了最大孔径不超过 $0.125\mu\text{m}$ 的微孔膜。文献^[25]报道了孔径低达 $0.01\mu\text{m}$ 的PTFE微孔膜制备方法,该薄膜是通过拉伸未烧结的PTFE,随后在没有强制的情况下烧结,然后再经二次高速拉伸而得到,薄膜孔隙率为 $10\% \sim 50\%$ 。我国台湾中原大学James Huang等^[26]在 300°C 下通过拉伸PTFE基带至 $400\% \sim 800\%$,然后在 $340 \sim 380^{\circ}\text{C}$ 温度下将膜的一面烧结 $5 \sim 15\text{s}$,而另一面冷却处理,制备了一种非对称的多孔膜,膜的孔径为 $0.03 \sim 1.0\mu\text{m}$,孔隙率为 $20\% \sim 70\%$ 。日本京都大学Ken-ichi Kurumada等^[27]通过机械拉伸工艺制备了PTFE微孔膜,发现该膜具有微细原纤连接岛状结点的周期结构,而这种结构的形成与拉伸工艺有关。结点随着横向拉伸倍数的增加而减小,而纵向拉伸倍数的增加对其影响不大,随着拉伸速率的提高,原纤的长度增加,而结点的宽度保持在 $90\mu\text{m}$ 附近,变化不大。日本京都大学Kitamura等^[28-29]研究了热定型过程中PTFE平板膜微观形貌的演变,指出PTFE平板膜原纤节点结构在其熔点以下具有可逆性,故未经热定型的平板膜受热后尺寸不稳定,易发生热收缩;经过高温热处理后,平板膜的微孔结构稳定,且力学性能改善。另外,在制备PTFE微孔膜的过程中,所选择树脂的性能不同,对薄膜结构性能也有着重要影响。文献^[30]报道,适合制备拉伸微孔膜的PTFE原料必须在 347°C 有显著的熔融吸收峰,并且在稍低于这个温度处伴随着一个稍高或稍低的吸收峰。

我国的研究人员在PTFE生料带技术的基础上,开发了双向拉伸PTFE微孔膜技术,目前在双向拉伸薄膜的工业化上取得了很大进展,并解决了国内双向拉伸PTFE薄膜技术中存在的诸多问题,这对打破国际上对我国技术封锁和产品市场垄断,促进我国PTFE微孔膜的研究和应用都具有重要意义。

20世纪90年代以来,我国的科研人员对PTFE微孔膜的双向拉伸成型技术进行了深入研究,基本掌握了PTFE膜的制备规律。同时,在研制过程中还探讨各种工艺因素与薄膜结构性能之间的关联性,为优化薄膜生产工艺条件、提高薄膜的品质起到了一定的促进作用。田普锋^[31]将PTFE树脂通过糊膏挤出、高温拉伸、热定型等工艺制备了PTFE微孔膜,研究了拉伸工艺对微孔膜结构和孔性能的影响,同时还分析了热定型对微孔膜收缩率、烧结度和结晶性的影响,初步探讨了糊膏流动机理和微细纤维的形成机理,采用扫描电镜分析了挤出、拉伸过程中PTFE形

态的变化和纤维—结点的微观结构形态。郝新敏^[32]等也研究了双向拉伸工艺对PTFE薄膜结构的影响。结果表明：横向扩幅倍数、纵向拉伸倍数和热固化温度越高，PTFE薄膜孔隙率和孔径越大；横向扩幅速度越高，薄膜孔隙率越大，孔径就越小。陈珊妹等^[33]研究了拉伸条件对微滤膜孔性能的影响以及拉伸过程中PTFE微孔膜微孔结构的变化，得出：在不同机械操作阶段，微孔膜形态结构有着显著的差别；在拉伸微孔膜的整个生产工艺过程中，拉伸条件影响微孔膜的厚度、平均孔径和最大孔径等所有有关孔性能的指标；在整个PTFE微孔膜的制备过程中，热定型温度对薄膜的使用性能有着深远的影响。殷英贤^[34]认为，PTFE薄膜在加工过程中，随着定型温度的升高，PTFE的结晶度有降低的趋势，同时结晶度的变化将影响薄膜的透湿性能和力学性能。郭玉海、郝新敏^[35]等经研究发现，由常规的双向拉伸方法制得的薄膜的孔径为 $0.3 \sim 5\mu\text{m}$ ，难以生产孔径在 $0.3\mu\text{m}$ 以下的薄膜，他们采用双层共拉伸加工技术减小PTFE微孔膜的孔径大小和分布范围^[36]，从而使其具有截留细颗粒，如细菌、粉尘等的特性，拓展了膜的应用范围。

在PTFE微孔膜应用中，膜的孔径大小、分布及形态是要考虑的重要指标。例如，在分离过滤应用中，它们是截留凝胶或粒子的能力和通量大小的决定因素；在服装上，它们是影响层压织物防水透湿性能的重要因素。因此，近年来有许多文献研究了薄膜的孔结构与薄膜的使用性能的关系。张慧峰等^[37]利用具有不同结构参数的PTFE微孔膜，选择不同性质的气体，研究其透过行为与膜的厚度、孔结构之间的关系。结果表明，气体以努森扩散和黏性流动的形式透过膜孔，且透过系数与气体分子量的0.5次方成反比，与膜厚度成反比。单孔透过系数与孔半径成3.6次方的关系。沈宏庆^[38]研究了PTFE微孔膜的防水透湿机制，建立了薄膜防水和透湿模型，得到了薄膜形态结构和防水透湿性间的内在关系。郭玉海^[39]研究了PTFE覆膜防水透湿功能面料的黏合剂，确定了采用国产901黏合剂。此后，张建春等^[40]提出了层压复合织物透湿的基本理论和PTFE微孔膜的复合工艺，确定了浆点上胶的粘接方式，创建了PTFE层压织物防水透湿模型，并建立了年产300万米层压织物的复合生产线。防水透湿性能是PTFE防水透湿层压织物的重要性能指标。周小红^[41]在理论上阐述了多孔膜防水透湿织物的湿传机理，并预测了在不同环境温度下，多孔膜防水透湿织物的透湿率和结构特征。为了解决PTFE微孔膜层压织物的弹性问题，黄机质^[42-43]等采用双层共拉伸PTFE/PU的方法来提高膜的弹性，结果表明这种方法是可行的。当PTFE的纵向拉伸比是200%，横向拉伸比为850%，PU薄膜的厚度为0.03mm时，PTFE/PU复合膜的纵横向弹性回复率分别

是82.1%和88.6%，孔隙率是78.0%，平均孔径是 $0.382\mu\text{m}$ ，水蒸气的透过率是 $9330\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ 。殷英贤^[44]也研究了通过在PTFE薄膜上涂敷一层亲水透气聚氨酯，来弥补PTFE微孔膜弹性不足，同时认为，由于汗渍和油垢能够被吸附在聚氨酯膜上，以避免堵塞微孔，从而确保了防水透湿织物具有长久的防水透湿效果，使PTFE/PU复合膜具有更广的推广应用价值。此外，郝新敏^[45]在系统研究PTFE薄膜形态结构、传质模型和防护机理的基础上，研制了PTFE/PU选择性渗透膜和透湿舒适型生化防护材料，采用与PU共同拉伸、共同固化技术，研制出了PTFE/PU选择性渗透膜，并系统研究了其防病毒、透湿、防水等性能，结果表明：防病毒性能 $>99\%$ ，透湿量 $>10000\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ ，从根本上解决了病毒防护与透湿之间的矛盾。

任钟旗、张卫东等^[46-48]系统研究了PTFE微孔膜覆膜滤料的除尘过滤性能，对不同过滤方向和不同进粉浓度等操作条件对过滤性能的影响进行了研究。结果表明，PTFE薄膜复合滤料遵循表面过滤机理，过滤时滤膜的微观结构不会发生改变，其过滤阻力主要集中在滤料表面所形成的滤饼层上。进口粉尘浓度对滤饼层结构的影响较小，膜的孔径、孔隙率、厚度等结构参数对滤饼层的结构基本没有影响，而粉尘颗粒大小对滤饼层结构及其过滤压降有着显著影响。PTFE覆膜滤料可以有效地截留 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ 的微细粉尘，过滤效率可达99.999%以上，且反清洗后PTFE覆膜滤料的残余压降很小，PTFE薄膜较针织毡、非织造布等传统滤料具有明显的优势。陈观福寿等^[49, 21]采用PTFE微孔膜和PTFE短纤维非织造布制备了纯PTFE除尘滤料，与未覆PTFE微孔膜滤料相比，PTFE覆膜滤料能使粉尘过滤从常规的深层过滤变为表面过滤，从而使过滤效率提高一个数量级，PM10的实验室过滤效率达到99.999%，PM2.5的过滤效率达到99.95%以上，几乎实现零排放，其使用寿命可达10年以上，耐pH范围 $0\sim 14$ ，完全不氧化、不水解。

我国的科研及生产人员经过多年的技术攻关已经基本解决了双向拉伸PTFE薄膜制备、生产及应用技术中存在的诸多问题，并取得了巨大进展。但与国外同类产品比较，薄膜在结构和性能上仍存在较大差异，主要表现在以下几个方面。

(1) PTFE微孔膜制备和加工工艺流程较长，膜结构与性能演化规律比较复杂，对制备参数与膜结构及性能之间的内在关系研究和积累不够，造成膜孔径均匀度差，孔径分布宽^[50]，结构与性能可控性不够；

(2) PTFE微孔膜的横向拉伸过程本身的非均匀性变形^[51]导致微孔膜厚度均匀性、孔径和性能均匀性较差^[52]，薄膜的均匀性和品质有待进一步提高；

(3) 产品结构单一，国内PTFE微孔膜主要集中在服装用和除尘用膜，服装用