



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104906968 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201410093014. 2

(22) 申请日 2014. 03. 13

(71) 申请人 成都百途医药科技有限公司
地址 610065 四川省成都市一环路南一段
24 号四川大学科技创新中心 508 室

(72) 发明人 姚永毅 周涛 蒋宁 钟丕
袁福金 叶雷

(74) 专利代理机构 重庆弘旭专利代理有限责任
公司 50209
代理人 文巍 周韶红

(51) Int. Cl.

B01D 71/36(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

D04H 1/542(2012. 01)

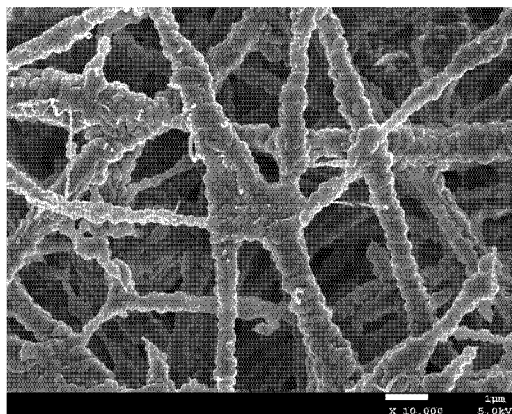
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种聚四氟乙烯膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚四氟乙烯膜及其制备方法,聚四氟乙烯膜特征在于是由串珠状纤维丝纵横交错形成的孔隙三维连通结构,是聚四氟乙烯超细纳米纤维膜,具有特殊超疏水性结构,PTFE 纤维表面形成了大量粗糙表面,表面水接触角 $\geq 150^\circ$,孔隙率高达 80% 以上。



1. 一种聚四氟乙烯膜,其特征在于:是由串珠状纤维丝纵横交错形成的孔隙三维连通结构。

2. 如权利要求 1 所述的聚四氟乙烯膜,膜表面水接触角 $\geq 150^\circ$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的聚四氟乙烯膜,孔隙率 $\geq 80\%$ 。

4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的聚四氟乙烯膜,所述纤维丝为纳米纤维,纳米纤维的平均直径为 500 ± 50 nm。

5. 如权利要求 1 ~ 4 任一所述的聚四氟乙烯膜的制备方法,包括成纤载体制纤烧结,其特征在于:烧结采用程序控温分段连续烧结,在流动气氛下,以 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,在 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 保温 $30 \sim 120\text{min}$;以 $2 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 升温到 $360^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$,在 $360^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 保温 $5 \sim 120\text{min}$ 。

6. 如权利要求 5 所述的聚四氟乙烯膜的制备方法,其特征在于:制纤后烧结前包括预成型步骤,所述预成型是将制纤得到的聚四氟乙烯前驱膜缠绕在支撑模上。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的聚四氟乙烯膜的制备方法,所述流动气氛为氮气、氩气或空气至少一种。

8. 如权利要求 5、6 或 7 所述的聚四氟乙烯膜的制备方法,所述成纤载体为水溶性聚合物。

9. 如权利要求 5 所述的聚四氟乙烯膜的制备方法,包括以下步骤:

(1) 纺丝液配制;将水溶性聚合物溶于水配成浓度为 $0.5\% \sim 30\%$ 质量浓度的均匀溶液,然后搅拌加入聚四氟乙烯乳液,得到均匀的混合液;成纤载体与聚四氟乙烯干重比在 $1:1 \sim 50$;

(2) 制纤;采用纺丝或拉伸的方法对(1)中配制的纺丝液进行纺丝制纤得到聚四氟乙烯前驱膜;

(3) 预成型:将(2)中得到的聚四氟乙烯前驱膜缠绕于支撑模;

(4) 烧结;将(3)中得到的预成型聚四氟乙烯前驱膜连同支撑模放入高温炉中在连续通入气氛的条件下进行烧结;烧结采用程序控温分段连续烧结,以 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升温到 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$,在 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 保温 $30 \sim 120\text{min}$;以 $2 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 升温到 $360^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$,在 $360^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 保温 $5 \sim 120\text{min}$ 。

一种聚四氟乙烯膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于分离领域的分离膜材,具体涉及一种疏水膜材。

技术背景

[0002] 疏水性是聚四氟乙烯 (PTFE) 材料的重要性质,是聚四氟乙烯多孔膜被应用于膜材料的主要性能。聚四氟乙烯材料虽然具有低表面能,但是,光滑聚四氟乙烯平面的水接触角在 98 到 112° 之间,疏水性能并不佳。

[0003] 目前聚四氟乙烯多孔膜制备多采用双向拉伸方法。这种方法要想得到较高孔隙率的薄膜时,需要对薄膜进行大比例拉伸,无法对表面结构进行控制,且膜厚仅在十几微米以下,使用中需要支撑材料,而支撑材料本身往往在耐热性或化学稳定性或疏水性能上有一定局限,因而限制了这种双向拉伸膜的应用。同时高比例拉伸往往难以控制膜的形状,因此主要以平板膜为主。中国专利 CN1775847A、CN102007242A、CN101543734B、CN102151494A 等专利都基于以上双向拉伸工艺进行聚四氟乙烯多孔膜制备。

[0004] 载体法是制备聚四氟乙烯纤维的重要方法, CN101994161A 和 CN102282301A 等专利采用静电纺丝技术对聚四氟乙烯超细纤维的制备进行了报道。这些报道中都涉及高温烧结除去成纤载体的步骤,但是这些烧结过程仅关注成纤模板的去除。具体地说: CN101994161A 的目的是制备一种聚四氟乙烯超细纤维,其制备方法是采用聚乙烯醇作载体,通过静电纺丝方法纺织出聚四氟乙烯纤维前体,后处理方法为将聚四氟乙烯纤维前体在 100 ~ 120°C 下干燥 5 ~ 15 分钟,再于 280 ~ 350°C 下烧结 30 ~ 90 分钟;烧结的目的是为了使聚乙烯醇分解而去除。而 CN102282301A 的主要是提供一种聚四氟乙烯垫的改进方法,其目的是为了改进电纺的工艺参数(纺丝液粘度)来获得直径均匀的聚四氟乙烯纤维垫前体,再于 400°C 下烧结得到聚四氟乙烯纤维垫,载体(成纤聚合物)的灰分小于 5%。CN101994161A 和 CN102282301A 等专利采用静电纺丝技术对聚四氟乙烯超细纤维(垫),仅考虑了如何得到聚四氟乙烯超细纤维(垫),可以说只得到常规聚四氟乙烯超细纤维(垫)。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种超疏水的聚四氟乙烯纤维膜。

[0006] 本发明的目的是通过以下措施实现的:

[0007] 一种聚四氟乙烯膜,其特征在于:是由串珠状纤维丝纵横交错形成的孔隙三维连通结构。所述串珠状纤维丝是指聚四氟乙烯颗粒之间相互点黏结形成的纤维丝。

[0008] 上述聚四氟乙烯膜,孔隙呈孔径孔,最大孔径为 1.0 μm,最小孔径为 0.01 μm,平均孔径为 0.1 μm ~ 0.5 μm。

[0009] 上述聚四氟乙烯膜进一步特点为表面水接触角 ≥ 150°。

[0010] 更进一步,上述聚四氟乙烯膜的孔隙率 ≥ 80%。

[0011] 更进一步,上述聚四氟乙烯膜的纤维丝为纳米纤维。纳米纤维的平均直径为

500±50nm。

[0012] 本发明的另一目的在于提供上述聚四氟乙烯膜的制备方法,其特点通过控制含成纤载体的聚四氟乙烯前驱膜的后处理烧结条件,通过程序控温的方法精密控制烧结条件以得到纤维形态保持完好并具有串珠状结构(见扫描电镜图)的超细纤维网状膜,这种纳米尺度的特殊结构与超细纤维一道形成具有多级粗糙结构的疏水表面。因而具有超疏水性能。

[0013] 本发明的目的由以下技术措施实现:

[0014] 一种聚四氟乙烯膜的制备方法,包括成纤载体制纤烧结,其特征在于:烧结采用程序控温分段连续烧结,在流动气氛下,以 3~10℃/min 的速率从室温升温到 120℃~200℃,在 120℃~200℃保温 30~120min;以 2~8℃/min 的速率从 120℃~200℃升温到 360℃~400℃,在 360℃~400℃保温 5~120min。通过控制含成纤载体的聚四氟乙烯前驱膜的后处理烧结条件,在应力作用下,在载体保护作用下,聚四氟乙烯颗粒开始重新取向排列,随后在恰当时机载体分解,聚四氟乙烯颗粒进一步取向重排,形成本发明所述的结构。采用所述的程序控制条件进行制备方可制得具有特殊结构的超疏水聚四氟乙烯纤维膜。若不在本发明的程序控制条件下,如低于 360℃(如 CN101994161A 所述于 280-350℃下烧结 30-90 分钟)则无法获得具有多级粗糙度的、水接触角 150° 以上的超疏水聚四氟乙烯纤维膜,且膜没有柔性。另外若不采用程序控制(如 CN102282301A 于 400℃下烧结得到聚四氟乙烯纤维垫,载体(成纤聚合物)的灰分小于 5%。)则无法保持纤维的原有形态,致使纤维塌陷成扁平状。

[0015] 上述流动气氛为氮气、氩气或空气至少一种。

[0016] 上述聚四氟乙烯膜的制备方法,制纤后烧结前包括预成型步骤,所述预成型是将聚四氟乙烯前驱膜缠绕在支撑模上,通过缠绕层数控制聚四氟乙烯膜厚度及平均孔径大小。纤维的缠绕叠加有利于烧结过程的应力取向。

[0017] 上述成纤载体为水溶性聚合物。

[0018] 具体地,一种聚四氟乙烯膜的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (1) 纺丝液配制;将水溶性聚合物溶于水配成浓度为 0.5%~30% 质量浓度的均匀溶液,然后搅拌加入聚四氟乙烯乳液,得到均匀的混合液;成纤载体与聚四氟乙烯干重比在 1:1~50;

[0020] (2) 制纤;采用纺丝或拉伸的方法对(1)中配制的纺丝液进行纺丝制备纤维得到聚四氟乙烯前驱膜;

[0021] (3) 预成型:按照预期的使用规格,将(2)中所得到的得到聚四氟乙烯前驱膜缠绕在相应形状的支撑模上,形成平板式、管式、中空纤维式或卷式等不同形状和规格的膜,通过缠绕层数控制膜厚;

[0022] (4) 烧结;将(3)中得到的预成型聚四氟乙烯前驱膜连同支撑模放入高温炉中在连续通入气氛的条件下进行烧结;烧结采用程序控温分段连续烧结,以 3~10℃/min 的速率从室温升温到 120℃~200℃,在 120℃~200℃保温 30~120min;以 2~8℃/min 的速率从 120℃~200℃升温到 360℃~400℃,在 360℃~400℃保温 5~120min。

[0023] 有益效果

[0024] 1. 本发明得到具有串珠状超细纤维网状膜,是一道形成具有多级粗糙结构的疏水

表面。纤维之间由无序堆叠变为相互粘连,强度也有较大提高,能够承受一定真空压力(可在 0.6kPa 真空度下稳定操作)。

[0025] 2、本发明所制得的聚四氟乙烯多孔膜,具有特殊超疏水性结构,得到的 PTFE 纤维表面形成大量粗糙表面,表面水接触角 $\geq 150^\circ$,孔隙率高达 80%以上。

[0026] 3、本发明所制得的聚四氟乙烯多孔膜无需支撑,厚度可控,应用于膜蒸馏过程,通量 $>20\text{L} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$,截留率在 99%以上。

[0027] 4、本发明提出了烧结前的缠绕工艺进行预成型,对最终产品膜的形状和厚度能够进行控制,在保证高孔隙率(80%以上)的同时,提供了膜所需的厚度和强度。对比于为得到高孔隙率而高比例拉伸的双向拉伸工艺,本发明方法所得到的聚四氟乙烯膜无需支撑,形式多样,厚度可控。

[0028] 5、本发明提供的聚四氟乙烯超疏水膜制备方法,采用烧结条件控制步骤,对载体材料进行去除的同时,使聚四氟乙烯颗粒表面部分熔融并进行了一定的调整,得到了具有串珠状超细纤维网状膜,这种纳米尺度的特殊结构与超细纤维一道形成具有多级粗糙结构的疏水表面。因而具有超疏水性能。

[0029] 6、本发明避免了双向拉伸中润滑剂等的使用,不存在润滑剂的除去问题,工艺简单,无需挤出,压膜等复杂流程,污染小。

附图说明

[0030] 图 1 实施例 1 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0031] 图 2 实施例 2 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0032] 图 3 实施例 3 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0033] 图 4 实施例 4 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0034] 图 5 实施例 5 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0035] 图 6 实施例 6 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图;

[0036] 图 7 实施例 7 制得的聚四氟乙烯膜的扫描电镜图。

具体实施方式

[0037] 下面通过实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是本实施例只能用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

[0038] 实施例 1

[0039] 将固含量 60%的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 11%的聚乙烯醇水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 5cm 圆筒支撑模上,缠绕 5 层,并送到管式炉中通氮气,烧结过程程序控温,从室温到 140 $^\circ\text{C}$ 升温速度 7 $^\circ\text{C} / \text{min}$,140 $^\circ\text{C}$ 保温 80min,从 140 $^\circ\text{C}$ 升温到 373 $^\circ\text{C}$,升温速度为 8 $^\circ\text{C} / \text{min}$,到达烧结温度后,即烧结段温度 373 $^\circ\text{C}$,保温 100min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 156 μm 的圆筒状聚四氟乙烯膜,剪开可得到平板式多孔膜片。该膜疏水接触角 162 $^\circ$,孔隙率 87%,平均孔径 0.2 μm 。用于膜蒸馏操作时,通量 22L / $\text{m}^2 \cdot \text{h}$,截留率 99.7%。

[0040] 实施例 2

[0041] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 8% 的聚丙烯酸水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 5cm 圆筒支撑模上,缠绕 5 层,并送到管式炉中通氮气,烧结过程程序控温,从室温到 150℃ 升温速度 6℃ / min,150℃ 下保温 70min,从 150℃ 升温到 390℃,升温速度为 6℃ / min,到达烧结温度后,即烧结段温度 392℃,保温 10min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 162um 的圆筒状聚四氟乙烯膜,剪开可得到平板式多孔膜片。该膜疏水接触角 173°,孔隙率 84%,平均孔径 0.45 μ m。用于膜蒸馏操作时,通量 25L / m² · h,截留率 99.3%。

[0042] 实施例 3

[0043] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 6% 的海藻酸钠水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 5cm 圆筒支撑模上,缠绕 5 层,并送到管式炉中通氮气,烧结过程程序控温,从室温到 180℃ 升温速度 4℃ / min,180℃ 保温 40min,从 180℃ 升温到 376℃,升温速度为 3℃ / min,到达烧结温度后,即烧结段温度 376℃,保温 80min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 171um 的圆筒状聚四氟乙烯膜,剪开可得到平板式多孔膜片。该膜疏水接触角 167°,孔隙率 80%,平均孔径 0.1 μ m。用于膜蒸馏操作时,通量 20L / m² · h,截留率 99.8%。

[0044] 实施例 4

[0045] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 5% 的明胶水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 5cm 圆筒支撑模上,缠绕 6 层,并送到管式炉中通空气,烧结过程程序控温,从室温到 120℃ 升温速度 10℃ / min,120℃ 保温 120min,从 120℃ 升温到 388℃,升温速度为 4℃ / min,到达烧结温度后,即烧结段温度 388℃,保温 26min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 213um 的圆筒状聚四氟乙烯膜,剪开可得到平板式多孔膜片。该膜疏水接触角 155°,孔隙率 89%,平均孔径 0.5 μ m。用于膜蒸馏操作时,通量 31L / m² · h,截留率 99.4%。

[0046] 实施例 5

[0047] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 10% 的聚乙烯醇水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 0.5cm 圆筒支撑模上,缠绕 5 层,并送到马弗炉中通氮气,烧结过程程序控温,从室温到 130℃ 升温速度 8℃ / min,130℃ 保温 100min,从 130℃ 升温到 385℃,升温速度为 7℃ / min,到达烧结温度后,即烧结段温度 385℃,保温 35min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 159um 的管式膜。该膜疏水接触角 174°,孔隙率 82%,平均孔径 0.5 μ m。用于管式膜膜蒸馏操作时,通量 33L / m² · h,截留率 99.9%。

[0048] 实施例 6

[0049] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 6% 的海藻酸钠水溶液中搅拌均匀,配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 0.5cm 圆筒支撑模上,缠绕 5 层,并送到管式炉中通氮气,烧结过程程序控温,从室温到 160℃ 升温速度 5℃ / min,160℃ 保温 100min,从 160℃ 升温到 380℃,升温速度为 5℃ / min,到达烧结温度后,即烧结段温度 380℃,保温 60min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模,得到厚度为 156um 的管式膜。该膜疏水接触角 165°,孔隙率 83%,平均孔径 0.3 μ m。用于管式膜膜蒸馏操作时,通量 35L / m² · h,截留率 99.6%。

[0050] 实施例 7

[0051] 将固含量 60% 的聚四氟乙烯乳液滴加到质量分数为 3% 的明胶水溶液中搅拌均匀, 配成纺丝液。然后采用静电纺丝方法制成聚四氟乙烯前驱膜。缠绕到直径 0.1cm 圆筒支撑模上, 缠绕 6 层, 并送到管式炉中通空气, 烧结过程程序控温, 从室温到 200℃ 升温速度 3℃ / min, 200℃ 保温 30min, 从 200℃ 升温到 385℃, 升温速度为 2℃ / min, 到达烧结温度后, 即烧结段温度 370℃ 下, 保温 120min。冷却后取出后抽出圆筒支撑模, 得到厚度为 213um 的中空纤维膜。该膜疏水接触角 172°, 孔隙率 83%, 平均孔径 0.4 μ m。用于中空纤维膜膜蒸馏操作时, 通量 41L / m² · h, 截留率 99.7%。

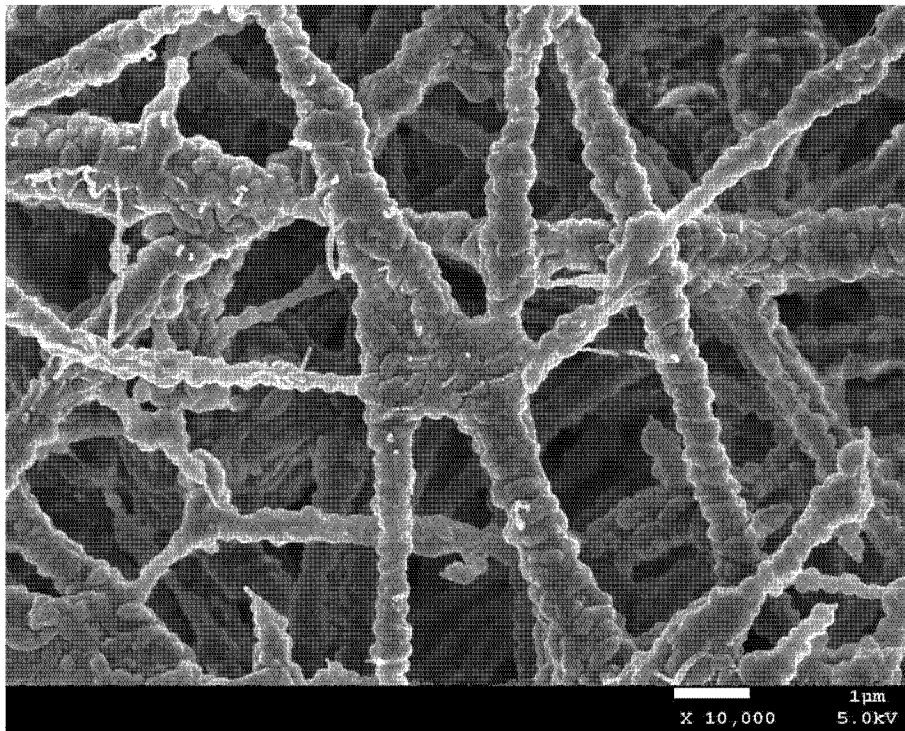


图 1

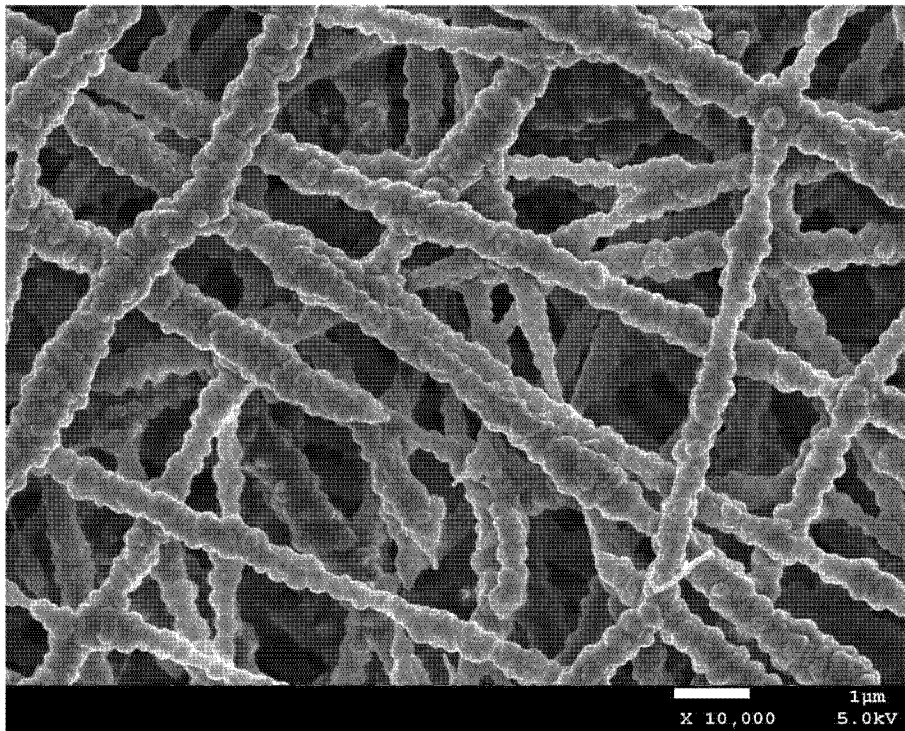


图 2

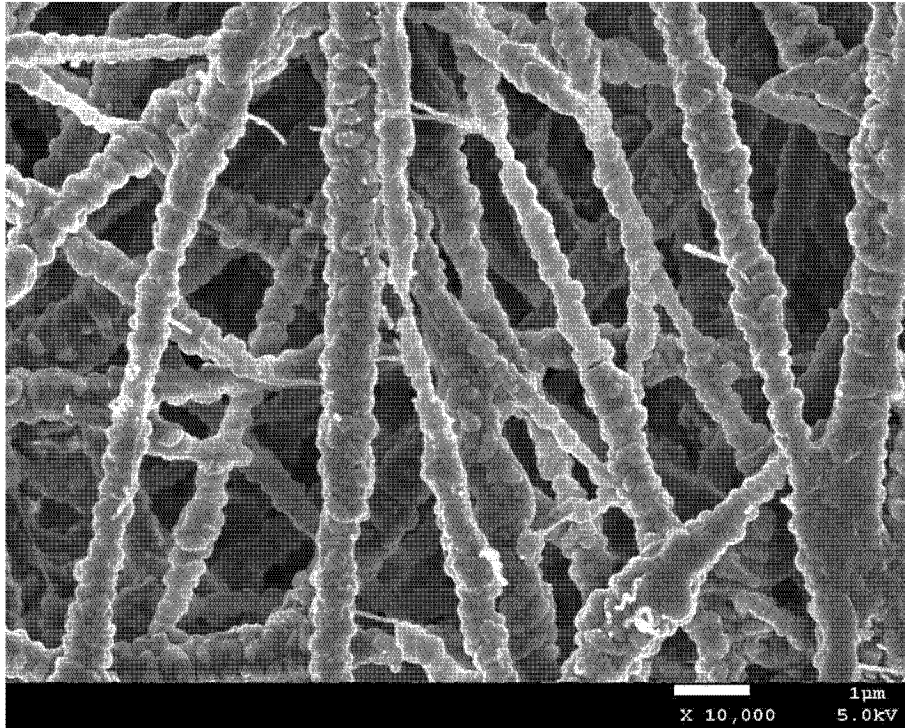


图 3

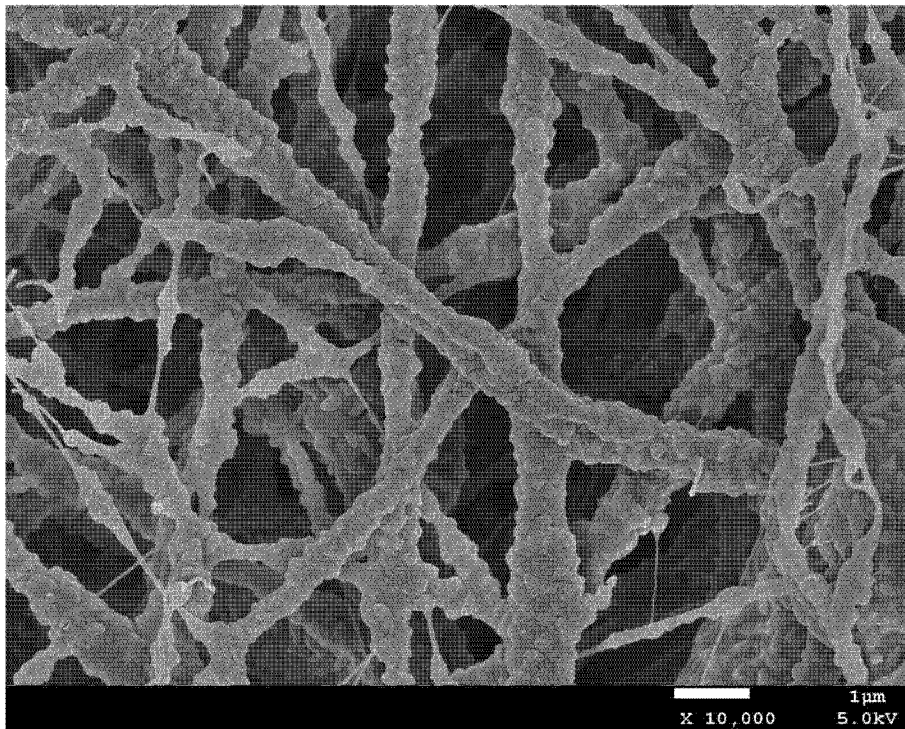


图 4

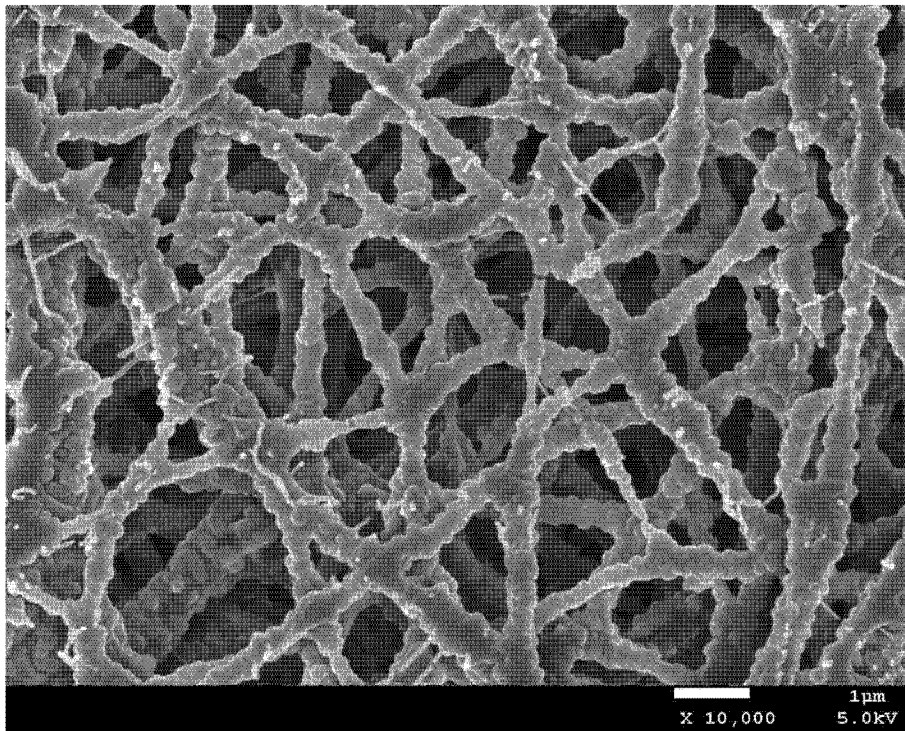


图 5

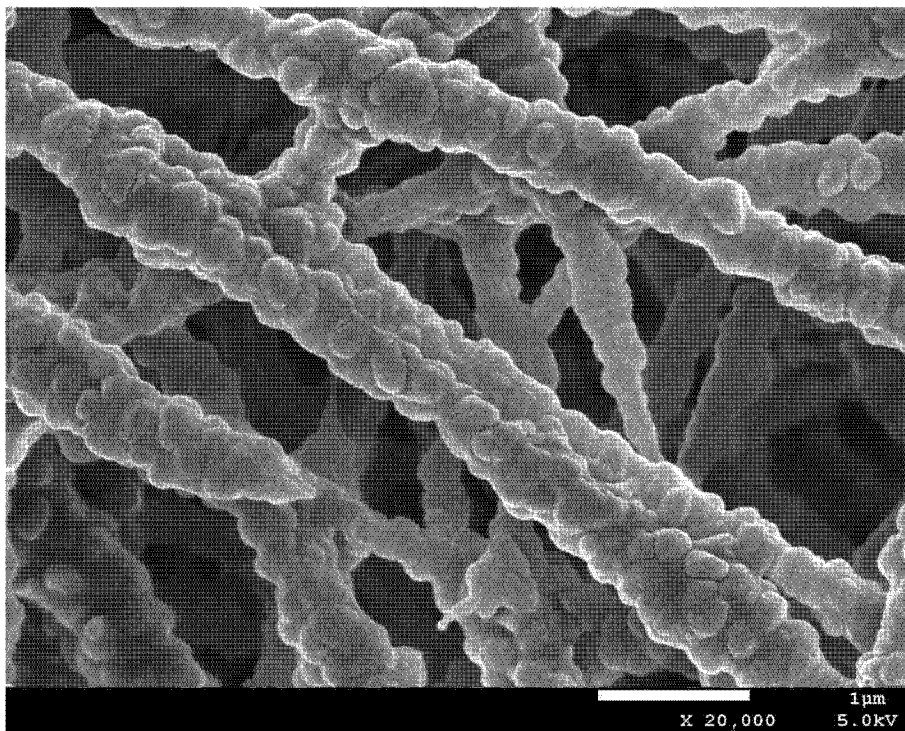


图 6

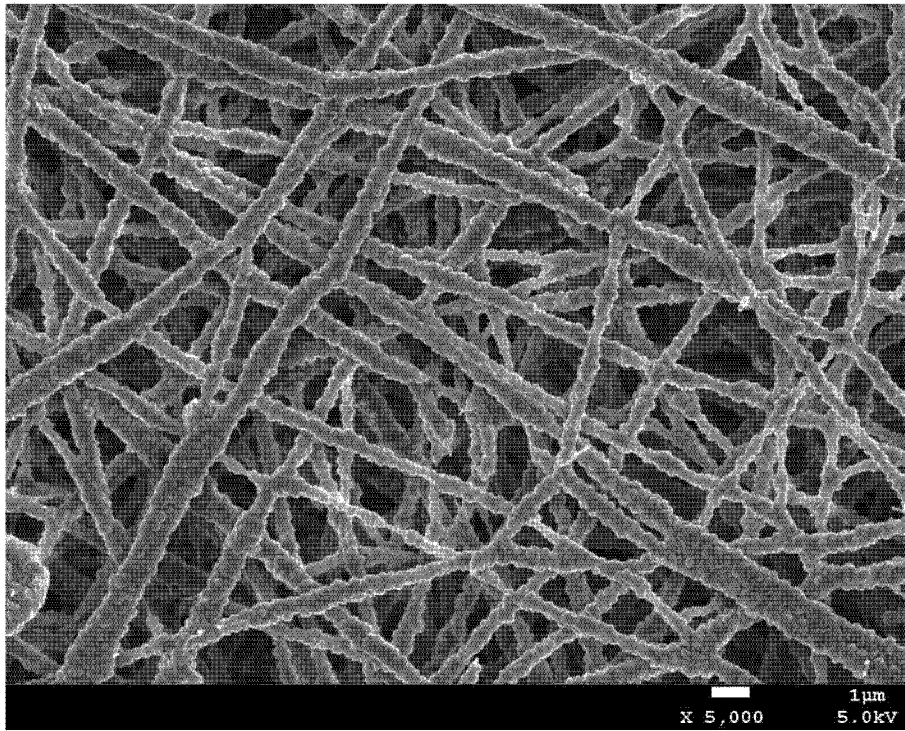


图 7