



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103448251 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 02

(21) 申请号 201310423670. X

(22) 申请日 2013. 09. 17

(73) 专利权人 浙江格尔泰斯环保特材科技有限公司

地址 313000 浙江省湖州市湖州经济技术开发区漾西路 501 号

(72) 发明人 徐志梁 罗文春 姜学梁

(74) 专利代理机构 湖州金卫知识产权代理事务所(普通合伙) 33232

代理人 裴金华

(51) Int. Cl.

B29C 69/00(2006. 01)

B29C 47/00(2006. 01)

B29C 43/24(2006. 01)

B29C 55/14(2006. 01)

B29C 71/00(2006. 01)

B29K 27/18(2006. 01)

B29L 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102555220 A, 2012. 07. 11,

CN 102529291 A, 2012. 07. 04,

CN 102303407 A, 2012. 01. 04,

CN 101967694 A, 2011. 02. 09,

JP 特开 2006-289174 A, 2006. 10. 26,

审查员 卜艳

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜。由以下方法制成,依次包括如下步骤:润滑混合、筛分、改性混合、挤出、压延、除航煤、拉伸、固化脱油,其特征在于,改性混合过程中添加硅油,使得它具有如下效果:当破网时加密梳子并加速梳理,也能够维持现有技术中的破网工艺的正常进行,因此能够制出 1D 及以下的纤维并且该纤维具有良好的物理性能。在该超细纤维制成针刺毡后能用于高温烟气的过滤,在保证过滤通量的同时,对 PM2.5 的拦截效果非常好,即使再大的排放量也能控制 PM2.5 排放量在 10mg/m³ 以下。

1. 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 其特征在于, 由以下方法制成:

(1) 润滑混合: 在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油, 混匀;

(2) 筛分: 用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

(3) 改性混合: 再添加硅油, 再混匀;

(4) 挤出: 使用挤压机将改性混合的原料挤出, 挤压参数如下, 挤出速度 5 ~ 15mm/min, 挤出直径 15 ~ 25mm, 口模长径比 L/D 为 20 ~ 40, 锥角 30 ~ 50°, 压缩比 140 ~ 160;

(5) 压延: 使用压延机对挤出后的原料进行压延, 压延时压辊温度控制为 140 ~ 180°C, 制得生料带;

(6) 除航煤: 在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时, 除去所述航空煤油;

(7) 拉伸: 对生料带除去航空煤油的同时进行纵向拉伸, 然后进行一次热定型; 接着进行首次横向拉伸, 二次热定型, 再次横向拉伸, 三次热定型, 制得聚四氟乙烯纤维膜; 拉伸定型时控制参数如下: 纵向拉伸速率 1% ~ 10%/s, 拉伸倍数 2 ~ 6, 一次热定型温度 200 ~ 250°C; 首次横向拉伸速率 45 ~ 50mm/s, 拉伸倍数 20 ~ 25, 二次热定型温度 200 ~ 250°C; 再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 180 ~ 200 倍, 拉伸速率 20 ~ 30 mm/s, 三次热定型温度控制为 250 ~ 300°C, 得成型膜;

(8) 固化脱油: 将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理, 所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320°C, 直至将所述成型膜加热至透明状, 得成品膜。

2. 根据权利要求 1 所述的用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 其特征在于: 所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 10 ~ 30%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 其特征在于: 所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 1 ~ 10%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 其特征在于: 所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm 。

5. 根据权利要求 3 所述的用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 其特征在于: 所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm 。

用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚四氟乙烯纤维膜,尤其涉及用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜。

背景技术

[0002] 鉴于空气中PM2.5居高不下,空气问题再次受到国人的重视。PM2.5主要来自于燃烧,尤其是利用煤炭进行发电的企业。若将发电机组全部改建显然投资巨大。现有技术中存在一种覆膜滤料。全聚四氟乙烯制备的覆膜滤料具有良好的过滤效果,能将烟气中的PM2.5截留下来。聚四氟乙烯覆膜滤料是通常由两层结构,一层是聚四氟乙烯网布骨架层,另一层是黏附在其上的聚四氟乙烯滤膜。目前市场上的聚四氟乙烯覆膜滤料截留效果在99%以上。但是覆膜滤料的通量低,即过滤效率差。若将覆膜滤料用于火力发电厂的烟囱排放口,则极有可能出现爆管的情况,存在严重的安全隐患。现有技术中还存在着一种针刺毡,但由于技术上的原因,尚未制备出全聚四氟乙烯的针刺毡,其他材料的针刺毡,如涤纶针刺毡,不适合对高温烟气的处理,并且该针刺毡的截留效果也不理想,PM2.5排放量达到 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。针刺毡是无纺织物的一种特殊结构,是在特殊的基材上采用针刺机将超细纤维针刺在特殊基材上制成的。现有技术中有涤纶超细纤维,但聚四氟乙烯的加工难度大,尚未制备出聚四氟乙烯的超细纤维。现有技术中所能制备出的最细的聚四氟乙烯纤维在5D左右,而制备具有良好过滤效果的针刺毡所需要的纤维需要低至1D。

发明内容

[0003] 为解决上述技术问题,本发明提供一种用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜。

[0004] 本发明解决上述技术问题的方案如下:

[0005] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0006] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;

[0007] (2) 筛分:用10~30目筛进行筛分;

[0008] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;

[0009] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5\sim 15\text{mm}/\text{min}$,挤出直径 $15\sim 25\text{mm}$,口模长径比 L/D 为 $20\sim 40$,锥角 $30\sim 50^\circ$,压缩比 $140\sim 160$;

[0010] (5) 压延:使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 $140\sim 180^\circ\text{C}$,制得生料带;

[0011] (6) 除航煤:在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 $18\sim 24$ 小时,除去所述航空煤油;

[0012] (7) 拉伸:对生料带除去航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜;拉伸定型时控制参数如下:纵向拉伸速率 $1\%\sim 10\%/s$,拉伸倍数 $2\sim 6$,一次热定型温度 $200\sim 250^\circ\text{C}$;首次横向拉伸速率 $45\sim 50\text{mm}/s$,拉伸倍数 $20\sim 25$,二次热定型温度 $200\sim$

250℃；再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 180～200 倍，拉伸速率 20～30 mm/s，三次热定型温度控制为 250～300℃，得成型膜；

[0013] (8) 固化脱油：将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理，所述分段式处理的起始温度为 300～320℃，直至将所述成型膜加热至透明状，得成品膜。

[0014] 作为上述技术方案的优选，所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 10～30%。

[0015] 作为上述技术方案的优选，所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 1～10%。

[0016] 作为上述技术方案的优选，所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215～0.225 μm。

[0017] 本发明精选航空煤油作为润滑油，使得聚四氟乙烯微粉能够更好地被混合、被加工、润滑油更好地被脱除。比如采用航空煤油比汽油具有更差的脱除性，但有更好的压延性；比柴油具有更好的脱除性。所述压延性是指进入压延步骤后压延出来的生料带质量的好坏。生料带质量的好坏有以下标准：如拉伸性能、拉伸的均匀性能、生料带的厚薄均匀性能、拉升后的生料带的强度等。

[0018] 超细纤维制成针刺毡后，在显微镜下观察，针刺毡表面会形成绒毛状，显著地提高其对 PM_{2.5} 的拦截能力。而涤纶超细纤维耐热性较差，在高温烟气的温度影响下，表面的绒毛会发生变形，进而影响它的拦截能力。而聚四氟乙烯材料的 C-F 键结合非常牢固，而且氟原子把主链上的碳原子屏蔽起来，因此，聚四氟乙烯材料具有很强的耐酸耐碱耐高温的能力。但这也是它难以被加工的原因，因为聚四氟乙烯参与化学反应的能力很差，它又是线性分子，分子间的交缠能力也很低，因此很难把聚四氟乙烯通过纺丝法制成超细纤维，即使加工出来其强度也很低，工业上没法使用。因此只能采用拉伸法，而目前的拉伸法只能做到 5D 左右。因此，要制备聚四氟乙烯超细纤维，就要制造能够被拉得更均匀、更薄后，拉伸强度能够继续维持；并且还要经得起梳子加密并且梳理速度加速处理的聚四氟乙烯生料带。这就对它的韧性提出了新的要求。本发明人在原料中添加了硅油后明显地提升了生料带的拉伸性能和强度，使得拉伸制成薄膜后，此薄膜在破网时能够被加密梳理和加速梳理而不断，并保持着良好的断裂强度。也因此，在以往的设备经过改造后，能够生产出 1D 及以下的聚四氟乙烯超细纤维。1D 及以下的聚四氟乙烯生产出来的针刺毡不仅具有良好的通量、良好的抗热性能，也具有良好的过滤性能，能够明显降低排放烟气中 PM_{2.5} 的含量，PM_{2.5} 排放量在 10mg/m³ 以下。

[0019] 本发明的成品膜与现有技术制得的聚四氟乙烯纤维膜相比，具有更薄的特性，并且拉伸强度比现有技术的聚四氟乙烯拉伸强度高一倍左右。

[0020] 综上所述，本发明具有以下有益效果：

[0021] 本发明制得的聚四氟乙烯纤维膜具有更好的韧性，能够被拉得更薄更均匀，在破网时能经得起梳子加密和加速处理。因而，本发明的聚四氟乙烯纤维膜能够制备出超细纤维。该超细纤维制成针刺毡后能用于高温烟气的过滤，在保证过滤通量的同时，对 PM_{2.5} 的拦截效果非常好，即使再大的排放量也能控制 PM_{2.5} 排放量在 10mg/m³ 以下。

具体实施方式

[0022] 本具体实施例仅仅是对本发明的解释，其并不是对本发明的限制，本领域技术人

员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本发明的权利要求范围内都受到专利法的保护。

[0023] 实施例一

[0024] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0025] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 10%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 $0.215 \sim 0.225 \mu\text{m}$;

[0026] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0027] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 1%;

[0028] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5 \sim 15\text{mm}/\text{min}$,挤出直径 $15 \sim 25\text{mm}$,口模长径比 L/D 为 $20 \sim 40$,锥角 $30 \sim 50^\circ$,压缩比 $140 \sim 160$;

[0029] (5) 压延:使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 $140 \sim 180^\circ\text{C}$,制得生料带;

[0030] (6) 除航煤:在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 $18 \sim 24$ 小时,除去所述航空煤油;

[0031] (7) 拉伸:对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜;拉伸定型时控制参数如下:纵向拉伸速率 $1\%/s$,拉伸倍数 2,一次热定型温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$;首次横向拉伸速率 $45\text{mm}/s$,拉伸倍数 20,二次热定型温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$;再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 180 倍,拉伸速率 $20 \text{mm}/s$,三次热定型温度控制为 $250 \sim 300^\circ\text{C}$,得成型膜;

[0032] (8) 固化脱油:将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 $300 \sim 320^\circ\text{C}$,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;所述成品膜断裂伸长率 30%,拉伸强度 10Mpa 。

[0033] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0034] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 * 100\%$;

[0035] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0036] 拉伸强度的计算方法如下: $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0037] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0038] 实施例二

[0039] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0040] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 13%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 $0.215 \sim 0.225 \mu\text{m}$;

[0041] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0042] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 2%;

[0043] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5 \sim 15\text{mm}/\text{min}$,挤出直径 $15 \sim 25\text{mm}$,口模长径比 L/D 为 $20 \sim 40$,锥角 $30 \sim 50^\circ$,压缩比 $140 \sim 160$;

[0044] (5) 压延 : 使用压延机对挤出后的原料进行压延, 压延时压辊温度控制为 140 ~ 180℃, 制得生料带 ;

[0045] (6) 除航煤 : 在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时, 除去所述航空煤油 ;

[0046] (7) 拉伸 : 对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸, 然后进行一次热定型 ; 接着进行首次横向拉伸, 二次热定型, 再次横向拉伸, 三次热定型, 制得聚四氟乙烯纤维膜 ; 拉伸定型时控制参数如下 : 纵向拉伸速率 2%/s, 拉伸倍数 2, 一次热定型温度 200 ~ 250℃ ; 首次横向拉伸速率 45mm/s, 拉伸倍数 20, 二次热定型温度 200 ~ 250℃ ; 再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 182 倍, 拉伸速率 21 mm/s, 三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃, 得成型膜 ;

[0047] (8) 固化脱油 : 将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理, 所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃, 直至将所述成型膜加热至透明状, 得成品膜 ; 断裂伸长率 30%, 拉伸强度 10MPa。

[0048] 断裂伸长率的计算方法如下 :

[0049] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0050] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0051] 拉伸强度的计算方法如下 : $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0052] σ_t 为拉伸强度 (MPa) ; p 为最大负荷 (N) ; b 为试样宽度 (mm) ; d 为试样厚度 (mm)。

[0053] 实施例三

[0054] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 由以下方法制成 :

[0055] (1) 润滑混合 : 在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油, 混匀 ; 所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 16% ; 所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0056] (2) 筛分 : 用 10 ~ 30 目筛进行筛分 ;

[0057] (3) 改性混合 : 再添加硅油, 再混匀 ; 所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 3% ;

[0058] (4) 挤出 : 使用挤压机将改性混合的原料挤出, 挤压参数如下, 挤出速度 5 ~ 15mm/min, 挤出直径 15 ~ 25mm, 口模长径比 L/D 为 20 ~ 40, 锥角 30 ~ 50°, 压缩比 140 ~ 160 ;

[0059] (5) 压延 : 使用压延机对挤出后的原料进行压延, 压延时压辊温度控制为 140 ~ 180℃, 制得生料带 ;

[0060] (6) 除航煤 : 在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时, 除去所述航空煤油 ;

[0061] (7) 拉伸 : 对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸, 然后进行一次热定型 ; 接着进行首次横向拉伸, 二次热定型, 再次横向拉伸, 三次热定型, 制得聚四氟乙烯纤维膜 ; 拉伸定型时控制参数如下 : 纵向拉伸速率 13%/s, 拉伸倍数 3, 一次热定型温度 200 ~ 250℃ ; 首次横向拉伸速率 46mm/s, 拉伸倍数 21, 二次热定型温度 200 ~ 250℃ ; 再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 184 倍, 拉伸速率 22 mm/s, 三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃, 得成型膜 ;

[0062] (8) 固化脱油 : 将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理, 所述分段式

处理的起始温度为 300 ~ 320℃,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;断裂伸长率 30%,拉伸强度 10Mpa。

[0063] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0064] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0065] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0066] 拉伸强度的计算方法如下: $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0067] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0068] 实施例四

[0069] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0070] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 19%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0071] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0072] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 4%;

[0073] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 5 ~ 15mm/min,挤出直径 15 ~ 25mm,口模长径比 L/D 为 20 ~ 40,锥角 30 ~ 50°,压缩比 140 ~ 160;

[0074] (5) 压延:使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 140 ~ 180℃,制得生料带;

[0075] (6) 除航煤:在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时,除去所述航空煤油;

[0076] (7) 拉伸:对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜;拉伸定型时控制参数如下:纵向拉伸速率 4%/s,拉伸倍数 3,一次热定型温度 200 ~ 250℃;首次横向拉伸速率 46mm/s,拉伸倍数 21,二次热定型温度 200 ~ 250℃;再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 186 倍,拉伸速率 23mm/s,三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃,得成型膜;

[0077] (8) 固化脱油:将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;断裂伸长率 31%,拉伸强度 10.2Mpa。

[0078] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0079] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0080] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0081] 拉伸强度的计算方法如下: $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0082] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0083] 实施例五

[0084] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0085] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量

为聚四氟乙烯微粉质量的 22% ;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0086] (2) 筛分 :用 10 ~ 30 目筛进行筛分 ;

[0087] (3) 改性混合 :再添加硅油,再混匀 ;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 5% ;

[0088] (4) 挤出 :使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 5 ~ 15mm/min,挤出直径 15 ~ 25mm,口模长径比 L/D 为 20 ~ 40,锥角 30 ~ 50° ,压缩比 140 ~ 160 ;

[0089] (5) 压延 :使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 140 ~ 180°C,制得生料带 ;

[0090] (6) 除航煤 :在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时,除去所述航空煤油 ;

[0091] (7) 拉伸 :对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型 ;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜 ;拉伸定型时控制参数如下 :纵向拉伸速率 5%/s,拉伸倍数 4,一次热定型温度 200 ~ 250°C ;首次横向拉伸速率 47mm/s,拉伸倍数 22,二次热定型温度 200 ~ 250°C ;再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 188 倍,拉伸速率 24 mm/s,三次热定型温度控制为 250 ~ 300°C,得成型膜 ;

[0092] (8) 固化脱油 :将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320°C,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜 ;断裂伸长率 32%,拉伸强度 10.2Mpa。

[0093] 断裂伸长率的计算方法如下 :

[0094] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0095] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下,变形后的断裂长度为 L,于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0096] 拉伸强度的计算方法如下 : $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0097] σ_t 为拉伸强度(MPa) ;p 为最大负荷(N) ;b 为试样宽度(mm) ;d 为试样厚度(mm)。

[0098] 实施例六

[0099] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成 :

[0100] (1) 润滑混合 :在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀 ;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 25% ;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0101] (2) 筛分 :用 10 ~ 30 目筛进行筛分 ;

[0102] (3) 改性混合 :再添加硅油,再混匀 ;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 6% ;

[0103] (4) 挤出 :使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 5 ~ 15mm/min,挤出直径 15 ~ 25mm,口模长径比 L/D 为 20 ~ 40,锥角 30 ~ 50° ,压缩比 140 ~ 160 ;

[0104] (5) 压延 :使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 140 ~ 180°C,制得生料带 ;

[0105] (6) 除航煤 :在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时,除去所述航空煤油 ;

[0106] (7) 拉伸 :对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定

型；接着进行首次横向拉伸，二次热定型，再次横向拉伸，三次热定型，制得聚四氟乙烯纤维膜；拉伸定型时控制参数如下：纵向拉伸速率 6%/s，拉伸倍数 4，一次热定型温度 200 ~ 250℃；首次横向拉伸速率 47mm/s，拉伸倍数 22，二次热定型温度 200 ~ 250℃；再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 188 倍，拉伸速率 25 mm/s，三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃，得成型膜；

[0107] (8) 固化脱油：将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理，所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃，直至将所述成型膜加热至透明状，得成品膜；断裂伸长率 32%，拉伸强度 10.5Mpa。

[0108] 断裂伸长率的计算方法如下：

[0109] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$ ；

[0110] (原长 L_0 ，在轴向拉力作用下，变形后的断裂长度为 L ，于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0111] 拉伸强度的计算方法如下： $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0112] σ_t 为拉伸强度(MPa)； p 为最大负荷(N)； b 为试样宽度(mm)； d 为试样厚度(mm)。

[0113] 实施例七

[0114] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜，由以下方法制成：

[0115] (1) 润滑混合：在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油，混匀；所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 28%；所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ；

[0116] (2) 筛分：用 10 ~ 30 目筛进行筛分；

[0117] (3) 改性混合：再添加硅油，再混匀；所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 7%；

[0118] (4) 挤出：使用挤压机将改性混合的原料挤出，挤压参数如下，挤出速度 5 ~ 15mm/min，挤出直径 15 ~ 25mm，口模长径比 L/D 为 20 ~ 40，锥角 30 ~ 50°，压缩比 140 ~ 160；

[0119] (5) 压延：使用压延机对挤出后的原料进行压延，压延时压辊温度控制为 140 ~ 180℃，制得生料带；

[0120] (6) 除航煤：在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时，除去所述航空煤油；

[0121] (7) 拉伸：对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸，然后进行一次热定型；接着进行首次横向拉伸，二次热定型，再次横向拉伸，三次热定型，制得聚四氟乙烯纤维膜；拉伸定型时控制参数如下：纵向拉伸速率 7%/s，拉伸倍数 5，一次热定型温度 200 ~ 250℃；首次横向拉伸速率 48mm/s，拉伸倍数 23，二次热定型温度 200 ~ 250℃；再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 192 倍，拉伸速率 26mm/s，三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃，得成型膜；

[0122] (8) 固化脱油：将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理，所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃，直至将所述成型膜加热至透明状，得成品膜；断裂伸长率 32%，拉伸强度 10.3Mpa。

[0123] 断裂伸长率的计算方法如下：

[0124] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$ ；

[0125] (原长 L_0 ，在轴向拉力作用下，变形后的断裂长度为 L ，于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0126] 拉伸强度的计算方法如下： $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0127] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0128] 实施例八

[0129] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0130] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 31%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 $0.215 \sim 0.225 \mu\text{m}$;

[0131] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0132] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 8%;

[0133] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5 \sim 15\text{mm}/\text{min}$,挤出直径 $15 \sim 25\text{mm}$,口模长径比 L/D 为 $20 \sim 40$,锥角 $30 \sim 50^\circ$,压缩比 $140 \sim 160$;

[0134] (5) 压延:使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 $140 \sim 180^\circ\text{C}$,制得生料带;

[0135] (6) 除航煤:在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 $18 \sim 24$ 小时,除去所述航空煤油;

[0136] (7) 拉伸:对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜;拉伸定型时控制参数如下:纵向拉伸速率 $8\%/s$,拉伸倍数 5,一次热定型温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$;首次横向拉伸速率 $48\text{mm}/s$,拉伸倍数 23,二次热定型温度 $200 \sim 250^\circ\text{C}$;再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 192 倍,拉伸速率 $27\text{mm}/s$,三次热定型温度控制为 $250 \sim 300^\circ\text{C}$,得成型膜;

[0137] (8) 固化脱油:将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 $300 \sim 320^\circ\text{C}$,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;断裂伸长率 30%,拉伸强度 10MPa。

[0138] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0139] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0140] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0141] 拉伸强度的计算方法如下： $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0142] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0143] 实施例九

[0144] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0145] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 34%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 $0.215 \sim 0.225 \mu\text{m}$;

[0146] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0147] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 9%;

[0148] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5 \sim 15\text{mm}/\text{min}$;

min, 挤出直径 15 ~ 25mm, 口模长径比 L/D 为 20 ~ 40, 锥角 30 ~ 50°, 压缩比 140 ~ 160 ;

[0149] (5) 压延 : 使用压延机对挤出后的原料进行压延, 压延时压辊温度控制为 140 ~ 180°C, 制得生料带 ;

[0150] (6) 除航煤 : 在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时, 除去所述航空煤油 ;

[0151] (7) 拉伸 : 对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸, 然后进行一次热定型 ; 接着进行首次横向拉伸, 二次热定型, 再次横向拉伸, 三次热定型, 制得聚四氟乙烯纤维膜 ; 拉伸定型时控制参数如下 : 纵向拉伸速率 9%/s, 拉伸倍数 6, 一次热定型温度 200 ~ 250°C ; 首次横向拉伸速率 49mm/s, 拉伸倍数 24, 二次热定型温度 200 ~ 250°C ; 再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 196 倍, 拉伸速率 28 mm/s, 三次热定型温度控制为 250 ~ 300°C, 得成型膜 ;

[0152] (8) 固化脱油 : 将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理, 所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320°C, 直至将所述成型膜加热至透明状, 得成品膜 ; 断裂伸长率 30%, 拉伸强度 10MPa。

[0153] 断裂伸长率的计算方法如下 :

[0154] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0155] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L, 于是断裂伸长 $\Delta L = L - L_0$)

[0156] 拉伸强度的计算方法如下 : $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0157] σ_t 为拉伸强度 (MPa) ; p 为最大负荷 (N) ; b 为试样宽度 (mm) ; d 为试样厚度 (mm)。

[0158] 实施例十

[0159] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜, 由以下方法制成 :

[0160] (1) 润滑混合 : 在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油, 混匀 ; 所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 37% ; 所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0161] (2) 筛分 : 用 10 ~ 30 目筛进行筛分 ;

[0162] (3) 改性混合 : 再添加硅油, 再混匀 ; 所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 10% ;

[0163] (4) 挤出 : 使用挤压机将改性混合的原料挤出, 挤压参数如下, 挤出速度 5 ~ 15mm/min, 挤出直径 15 ~ 25mm, 口模长径比 L/D 为 20 ~ 40, 锥角 30 ~ 50°, 压缩比 140 ~ 160 ;

[0164] (5) 压延 : 使用压延机对挤出后的原料进行压延, 压延时压辊温度控制为 140 ~ 180°C, 制得生料带 ;

[0165] (6) 除航煤 : 在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时, 除去所述航空煤油 ;

[0166] (7) 拉伸 : 对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸, 然后进行一次热定型 ; 接着进行首次横向拉伸, 二次热定型, 再次横向拉伸, 三次热定型, 制得聚四氟乙烯纤维膜 ; 拉伸定型时控制参数如下 : 纵向拉伸速率 10%/s, 拉伸倍数 6, 一次热定型温度 200 ~ 250°C ; 首次横向拉伸速率 49mm/s, 拉伸倍数 24, 二次热定型温度 200 ~ 250°C ; 再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 196 倍, 拉伸速率 29 mm/s, 三次热定型温度控制为 250 ~ 300°C, 得成型膜 ;

[0167] (8)固化脱油:将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;断裂伸长率 30%,拉伸强度 10Mpa。

[0168] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0169] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0170] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0171] 拉伸强度的计算方法如下: $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0172] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0173] 实施例十一

[0174] 用于制备超细纤维的聚四氟乙烯纤维膜,由以下方法制成:

[0175] (1) 润滑混合:在聚四氟乙烯微粉中添加航空煤油,混匀;所述航空煤油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 40%;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 0.215 ~ 0.225 μm ;

[0176] (2) 筛分:用 10 ~ 30 目筛进行筛分;

[0177] (3) 改性混合:再添加硅油,再混匀;所述硅油的添加量为聚四氟乙烯微粉质量的 10%;

[0178] (4) 挤出:使用挤压机将改性混合的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 5 ~ 15mm/min,挤出直径 15 ~ 25mm,口模长径比 L/D 为 20 ~ 40,锥角 30 ~ 50°,压缩比 140 ~ 160;

[0179] (5) 压延:使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 140 ~ 180℃,制得生料带;

[0180] (6) 除航煤:在高于所述航空煤油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 ~ 24 小时,除去所述航空煤油;

[0181] (7) 拉伸:对生料带除去所述航空煤油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型,制得聚四氟乙烯纤维膜;拉伸定型时控制参数如下:纵向拉伸速率 10%/s,拉伸倍数 6,一次热定型温度 200 ~ 250℃;首次横向拉伸速率 50mm/s,拉伸倍数 25,二次热定型温度 200 ~ 250℃;再次横向拉伸为对经过首次横向拉伸后的生料带再拉伸 200 倍,拉伸速率 30 mm/s,三次热定型温度控制为 250 ~ 300℃,得成型膜;

[0182] (8)固化脱油:将所述成型膜在温度逐渐升高的多个区间分段式处理,所述分段式处理的起始温度为 300 ~ 320℃,直至将所述成型膜加热至透明状,得成品膜;断裂伸长率 30%,拉伸强度 10Mpa。

[0183] 断裂伸长率的计算方法如下:

[0184] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 \times 100\%$;

[0185] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0186] 拉伸强度的计算方法如下: $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0187] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。

[0188] 对比例

[0189] ①混合:在聚四氟乙烯微粉中混入低表面张力润滑油,加入量为聚四氟乙烯微粉

质量的 10% ;所选择的聚四氟乙烯微粉的粒径为 $0.215 \sim 0.225 \mu\text{m}$;

[0190] ②筛分 :用 10 ~ 30 目筛对上述混料进行筛分 ;

[0191] ③预成型 :将经筛分的混料置于 20°C 的温度下 20 小时 ;

[0192] ④挤出 :使用挤压机将上述预成型的原料挤出,挤压参数如下,挤出速度 $5\text{mm}/\text{min}$,挤出直径 15mm ,口膜长径比 L/D 为 20,锥角 30° ,压缩比 140 ;

[0193] ⑤压延 :使用压延机对挤出后的原料进行压延,压延时压辊温度控制为 140°C ;制得生料带 ;

[0194] ⑥除润滑剂 :在稍高于所述低表面张力润滑油的沸点的温度下对所述生料带干燥处理 18 小时,除去所述低表面张力润滑油 ;

[0195] ⑦拉伸定型 :对生料带除去所述低表面张力润滑油的同时进行纵向拉伸,然后进行一次热定型 ;接着进行首次横向拉伸,二次热定型,再次横向拉伸,三次热定型后制得微孔滤膜 ;拉伸定型时控制参数如下表所示 ;拉伸定型步骤的工艺参数如下 :纵向拉伸速率 $1\%/s$,纵向拉伸倍数 2,一次热定型温度 200°C ,首次横向拉伸速率 $10\text{mm}/s$,首次横向拉伸倍数 2,二次热定型温度 200°C ,再次横向拉伸速率 $40\text{mm}/s$,再次横向拉伸倍数 50,三次热定型温度 250°C 。

[0196] 制得的膜的断裂伸长率 10%,拉伸强度 5Mpa 。

[0197] 断裂伸长率的计算方法如下 :

[0198] 断裂伸长率 = $\Delta L/L_0 * 100\%$;

[0199] (原长 L_0 , 在轴向拉力作用下, 变形后的断裂长度为 L , 于是断裂伸长 $\Delta L=L-L_0$)

[0200] 拉伸强度的计算方法如下 : $\sigma_t = p / (b \times d)$

[0201] σ_t 为拉伸强度(MPa); p 为最大负荷(N); b 为试样宽度(mm); d 为试样厚度(mm)。