

PTFE/PAN 共混中空纤维膜的制备与性能

Preparation and Properties of PTFE/PAN
Blend Hollow Fiber Membrane

李 亮^{1,2}, 肖长发^{1,2}, 黄庆林^{1,2}, 胡晓宇^{1,2}

(1 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387;

2 天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

LI Liang^{1,2}, XIAO Chang-fa^{1,2}, HUANG Qing-lin^{1,2}, HU Xiao-yu^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University,

Tianjin 300387, China; 2 State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane

Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

摘要:以聚丙烯腈(PAN)为成膜载体,由聚四氟乙烯(PTFE)分散乳液通过干-湿法纺丝制得 PTFE/PAN 共混中空纤维膜。利用红外光谱(FT-IR)研究了烧结前后中空纤维膜的化学变化,热失重(TGA)分析了中空纤维膜的热稳定性,并采用场发射扫描电镜(FESEM)观察了不同烧结温度的中空纤维膜形貌。结果表明:在预氧化烧结过程中 PAN 发生了环化反应,生成耐热的梯形结构,提高了中空纤维膜的耐热性;随着烧结温度的升高,生成的点纤结构尺寸明显增加,中空纤维膜的力学强度显著提高。

关键词:聚丙烯腈;聚四氟乙烯;中空纤维膜;烧结;梯形结构

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.003

中图分类号: TB324 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)01-0012-04

Abstract: Poly(tetrafluoroethylene)(PTFE)/poly(acrylonitrile)(PAN) blend hollow fiber membranes were prepared from the blends of PTFE emulsion and PAN through dry-wet spinning method. The chemical constitutions of hollow fiber membranes before and after sintering were investigated with FT-IR. Meanwhile, TGA was utilized to analyse the thermal stability of hollow fiber membranes. The structure and morphology of hollow fiber membranes at different sintering temperatures were characterized by field emission scanning electronic microscopy (FESEM). Results show that cyclization reaction occurs during the pre-oxidation and sintering process in PAN. Moreover, the trapezoidal structure improves the thermal resistance of hollow fiber membranes; the size of node-fibril structure increases obviously as the raising of sintering temperature, which leads to the enhancement of membrane mechanical strength.

Key words: PAN; PTFE; hollow fiber membrane; sintering; trapezoidal structure

随着膜技术在日常生活、工业和科学研究中越来越广泛的应用,其对膜材料本身的性能要求也越来越高,尤其是能够满足特种环境分离的膜材料的开发是目前膜工业面临的一个重要课题。PTFE 微孔膜不仅具有 PTFE 材料的固有特性,如具备优异的化学稳定性、热稳定性、电绝缘性、抗腐蚀性和极低的摩擦因数,还具有出色的防水、防风、透湿及透气等特性,是一种在化工、生物医学、纺织、过滤等领域都极具应用前景的新型膜材料^[1-3]。由于 PTFE“不溶不熔”的特性,其加工性能很差,PTFE 中空纤维膜的制备尤为困难。

目前制备 PTFE 微孔膜的方法主要是双向拉伸法^[4]。Huang^[5]通过以 PVA 作为成膜载体,制备出热稳定性良好、疏水的 PTFE 微孔膜,但通过这种方法制备的 PTFE 中空纤维膜,其支撑性较差。PAN 填充 PTFE 制备复合材料的文献已见报道^[6],但通过共混制备 PTFE 微孔膜的文献鲜见报道。PAN 在低于 400℃时的热处理如图 1 所示^[7],PAN 经环化脱氢或脱氢环化均可转化为耐热的梯形结构。

本工作以 PAN 为成膜载体,通过共混 PAN 改善 PTFE 的支撑性,以及通过烧结温度的控制,制备了

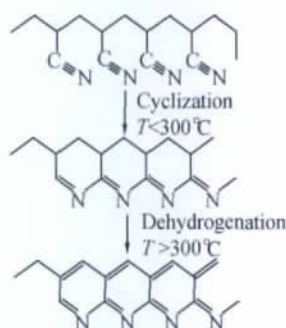


图1 PAN在低于400℃时的热处理

Fig.1 Heat treatment of PAN under 400℃

PTFE/PAN 共混中空纤维膜,并对其结构与性能进行分析和讨论。

1 实验

1.1 实验材料

PTFE 浓缩分散乳液,型号 FR301B,上海三爱富新材料有限公司;PAN,分子量 50000,纤维级,山东齐鲁石化;硫氰酸钠(NaSCN),天津市天大化工实验厂,分析纯。

1.2 样品制备

将 PAN 溶解在 NaSCN 水溶液中,然后按一定配比将 PTFE 乳液与 PAN 溶液共混配成铸膜液,静置脱泡 24h 后在 50℃ 进行干-湿法纺丝,用水作内外凝固浴。将所得中空纤维膜烘干后在 250℃ 预氧化 2h,然后分别在 320,340,360℃ 和 380℃ 烧结 20min,制得 PTFE/PAN 共混中空纤维膜。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱分析(FT-IR)

用 Ten2sor37 型傅里叶红外光谱(FT-IR)仪,采用 KBr 压片法对 PTFE/PAN 中空纤维膜进行红外光谱分析。

1.3.2 热失重分析(TGA)

用 STA409PC 型热分析仪对不同 PAN 含量的 PTFE/PAN 中空纤维膜进行热重分析,升降温速率为 20℃/min,温度范围为 100~700℃,空气氛围。

1.3.3 力学性能

用 YG061-1500 型力学拉伸仪对 PTFE/PAN 中空纤维膜的力学性能进行测试,环境温度 20℃,湿度 60%,拉伸仪的有效拉伸长度 10mm,拉伸速率为 3mm/min。

1.3.4 形貌观察

用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(FESEM)观察不同烧结温度的 PTFE/PAN 中空纤维膜的形貌。试样在液氮中冷却脆断,喷金后用 FESEM 观察其截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PTFE 和烧结前后的 PTFE/PAN 中空纤维膜的 FT-IR 谱图如图 2 所示。其中 1202cm⁻¹ 处为 PTFE 中 CF₂ 的伸缩振动峰,1146cm⁻¹ 处为 CF₂ 的变形振动峰,638cm⁻¹ 处为 CF₂ 的扇形振动峰^[8]。由曲线 a,b,c 可以看出,中空纤维膜在烧结前后均含有 PTFE 的特征峰。曲线 b 中除 PTFE 的特征峰外,还观察到 PAN 的特征峰,如 2936cm⁻¹ 处是 CH₂ 的特征峰,1455cm⁻¹ 处是 CH 的特征峰,2240cm⁻¹ 处是 C≡N 伸缩振动峰,1739cm⁻¹ 处是 PAN 中第二单体 C=O 伸缩振动峰。从曲线 b,c 中可以观察到,代表 C≡N 的 2240cm⁻¹ 处的吸收峰变得很弱,而代表 CH₂ 的 2936cm⁻¹ 处的吸收峰基本消失了;1455cm⁻¹ 处的吸收峰转移到 1400cm⁻¹ 处,表明有新的 CH 生成^[6];同时 1590cm⁻¹ 出现的吸收峰是 C=N 或 C=C 的吸收峰;873cm⁻¹ 处也出现了新的吸收峰,表示的是 C—N 的吸收峰。

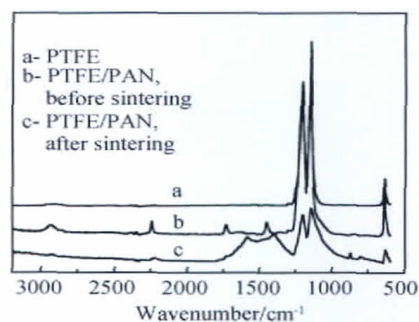


图2 PTFE/PAN 中空纤维膜的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR of PTFE/PAN hollow fiber membranes

可见,中空纤维膜中 PAN 的化学结构在烧结前后发生了很大变化,分子链中 C≡N 经环化聚合转化为 C=N 或 C=C 结构,原来的 PAN 线形分子链转化为耐热的梯形结构。此外,中空纤维膜在预氧化和烧结过程中,PTFE 的化学结构没有因为 PAN 的存在而发生变化。

2.2 热失重分析

图 3 为不同 PAN 含量的 PTFE/PAN 中空纤维膜烧结前的热失重曲线。可以看到,PTFE 的起始分解温度约 569℃,在 610℃ 时几乎完全分解,中空纤维膜的热失重部分分成两个阶段。共聚 PAN 预氧化反应一般在 180℃ 左右开始并在 230~250℃ 反应剧烈^[7]。在热失重测试过程中升温速率为 20℃/min,样品在升温过程中开始发生预氧化反应,在短时间内只有部分 PAN 发生分子内环化或分子间交

联,还有一部分 PAN 来不及发生预氧化反应。此外,PAN 的热分解温度低于 PTFE 的热分解温度。由此可推断中空纤维膜第一阶段分解的主要是未发生预氧化的 PAN,不同 PAN 含量的中空纤维膜的起始分解温度很接近,约 328℃,而且 PAN 含量越大,其分解越多,第二阶段的失重则是 PTFE 的分解。

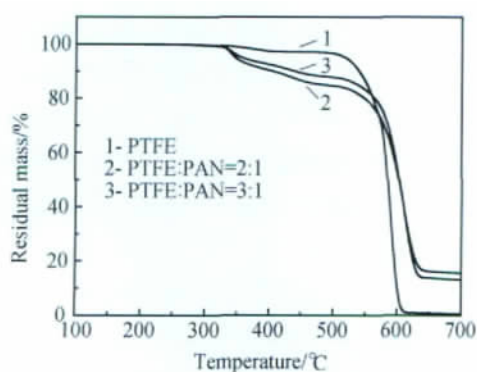


图 3 烧结前 PTFE/PAN 中空纤维膜的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of PTFE/PAN hollow fiber membranes before sintering

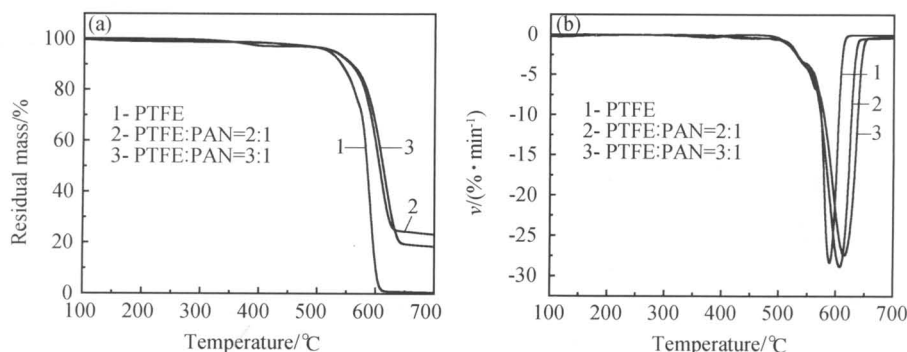


图 4 烧结后 PTFE/PAN 中空纤维膜的 TG(a)和 DTG(b)曲线

Fig. 4 TG(a) and DTG(b) curves of PTFE/PAN hollow fiber membranes after sintering

成耐热的梯形结构,提高了中空纤维膜的耐热性,起始分解温度高于 PTFE。

2.3 烧结温度对中空纤维膜力学性能的影响

PTFE 树脂烧结是 PTFE 大分子链段在高温下相互扩散,并使大分子链松弛的过程,在此过程中粒子界面由于分子链的互相扩散而消失。分别测试烧结温度为 340,360℃ 和 380℃ 的中空纤维膜的力学性能,每组样品测试 5 次取平均值,测试结果如表 1 所示。

断裂强度为中空纤维膜的断裂强力与中空纤维膜横截面积的比值。从表 1 可以看出,随烧结温度的升高,中空纤维膜的断裂强度增加。烧结温度为 340℃ 和 360℃ 的中空纤维膜的力学强度相差不大,当烧结

表 1 中空纤维膜的力学性能

Table 1 Mechanical properties of hollow fiber membrane

Sample	Breaking force/cN	Fracture strength/MPa
340℃ sintering	315	3.528
360℃ sintering	415	4.544
380℃ sintering	1335	10.383

温度为 380℃ 时,中空纤维膜的断裂强度显著提高。这是因为在熔融温度以上,PTFE 颗粒间开始互相粘接,随温度升高,PTFE 颗粒间粘接得更加充分,其断裂强度也相应增大。环化后的 PAN 生成稳定的梯形结构,它的存在阻碍了中空纤维膜中 PTFE 颗粒间的粘接。当烧结温度为 340℃ 和 360℃ 时,PTFE 颗粒间的粘接并不完全,颗粒间的相互粘接在很大程度上受

到 PAN 梯形结构阻碍的影响,导致其断裂强度较低。当烧结温度升高到 380℃ 时,PTFE 颗粒间的粘接较为完全,其能越过 PAN 梯形结构的阻碍相互粘接,使得其断裂强度明显提高。

2.4 不同烧结温度的中空纤维膜的形貌观测

图 5 为不同烧结温度的中空纤维膜的截面形貌。在图 5(b), (c), (d) 中,可以观察到明显的“结点-微纤”结构^[9](简称点纤结构),类似拉伸法得到的微孔结构^[10]。PTFE 分散树脂具有独特的带状结晶结构,这种结构很容易从树脂颗粒中被拉出,形成与拉伸方向平行的微细纤维,未展开的结晶分子则以结点形式与纤维相连接。PTFE 分散树脂受剪切应力作用而纤维

化是其他树脂不具有的一种特性。PTFE 的起始熔融温度为 327℃,在低于 PTFE 熔融温度下烧结时,PTFE 颗粒间没有熔融粘接,只是均匀地分散在 PAN 载体中,未出现这种点纤结构(图 5(a))。当烧结温度高于 PTFE 熔融温度时,PTFE 大分子开始熔融,颗粒间相互粘接,由于 PAN 环化后生成的稳定梯形结构的存在,PTFE 在粘接过程中会产生点纤结构。随着温度进一步升高,PTFE 大分子运动更加容易,微纤和结点尺寸均显著增加,在 380℃ 烧结时,结点比较大,结点之间的距离较宽(图 5(d))。点纤结构有助于提高中空纤维膜的力学强度,这也与上述中空纤维膜的力学强度随烧结温度的升高而增大的结果相一致。

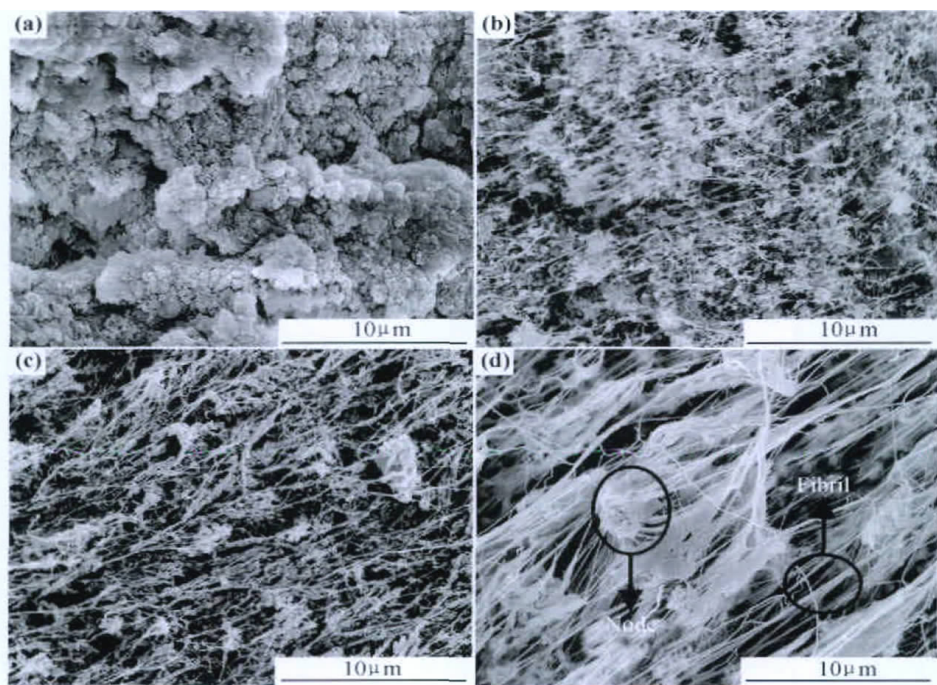


图 5 不同烧结温度的 PTFE/PAN 中空纤维膜的截面形貌 (a)320℃; (b)340℃; (c)360℃; (d)380℃

Fig. 5 Cross-section morphology of PTFE/PAN hollow fiber membranes

(a)320℃; (b)340℃; (c)360℃; (d)380℃

3 结论

(1) PAN 在预氧化烧结过程中发生了环化反应,生成了耐热的梯形结构,提高了 PTFE 的耐热性,扩大了 PTFE 的热分解范围。

(2) 烧结后可制得具有点纤结构特征的中空纤维膜,随烧结温度的升高,中空纤维膜截面的点纤结构尺寸呈增加的趋势,有利于中空纤维膜力学强度的提高。

参考文献

[1] TAKASHI KUROSE, TATSUHIRO TAKAHASHI, KIYOHI-TO KOYAMA. A new process to make a porous PTFE structure

from aqueous PTFE dispersion with the help of hydrogel [J]. J Porous Mater, 2004, 11(3): 173-181.

[2] 姚文清, 朱永法, 曹立礼, 等. 聚四氟乙烯薄膜等离子体表面改性的研究[J]. 材料工程, 1997, (12): 26-32.

[3] 罗衍慧, 邓新华, 孙元, 等. 功能化聚四氟乙烯微孔膜研究进展[J]. 中国塑料, 2009, 23(5): 20-23.

[4] BOSSE C F, KOWLIGI R R. Uniformly expanded PTFE film [P]. US Patent: 5321109, 1994-07-14.

[5] HUANG Q L, XIAO C F, HU X Y, et al. A novel method to prepare hydrophobic poly(tetrafluoroethylene) membrane and its properties [J]. J Mater Sci, 2010, 45(24): 6569-6573.

[6] 宋明斌, 张立祥, 黄文浩, 等. 聚丙烯腈填充聚四氟乙烯复合材料的结构表征及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 92-98.

(下转第 20 页)

- WANG Hong, FU Gao-feng, SUN Ji-hong, et al. Present research and developing trends of ultra high strength aluminum alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(2): 58—60.
- [2] CASSADA W, LIU J, STALEY J. Aluminum alloys for aircraft structures[J]. Adv Mater Proc, 2002, 160(12): 27—32.
- [3] BOZZINI B, CERRI E. Numerical reliability of hot working processing maps[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 328(1—2): 344—347.
- [4] PRASAD Y V R K, SASIDHARA S. Hot Working Guide; a Compendium of Processing Maps[M]. Materials Park; ASM International, 1997.
- [5] LI Miao-quan, ZHANG Wei-fu. Effect of hydrogen on processing maps in isothermal compression of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Mater Sci & Eng A, 2009, 502(1—2): 32—37.
- [6] LUO Jiao, LI Miao-quan, LI Hong, et al. Effect of the strain on the deformation behavior of isothermally compressed Ti-6Al-4V alloy[J]. Mater Sci & Eng A, 2009, 505(1—2): 88—95.
- [7] 肖梅, 周正, 黄光杰, 等. AZ31 镁合金的热变形行为及加工图[J]. 机械工程材料, 2010, 34(4): 18—21.
- XIAO Mei, ZHOU Zheng, HUANG Guang-jie, et al. Hot deformation behavior and processing maps of AZ31 magnesium alloy[J]. Materials of Mechanical Engineering, 2010, 34(4): 18—21.
- [8] 刘娟, 崔振山, 李从心. 镁合金 ZK60 的三维加工图及失稳分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1020—1026.
- LIU Juan, CUI Zhen-shan, LI Cong-xin. Three-dimensional processing maps and flow instability of magnesium alloys ZK60[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(6): 1020—1026.
- [9] 宁永权, 姚泽坤, 傅明旺, 等. 基于热加工图研究粉末高温合金的热变形行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(S1): 231—234.
- NING Yong-quan, YAO Ze-kun, FU Ming-wang, et al. Study on hot deformation behavior of P/M superalloy using processing map[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S1): 231—234.
- [10] 熊毅, 熊良银, 张凌峰, 等. GH4199 合金的热变形行为与微观组织演变[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 655—661.
- XIONG Yi, XIONG Liang-yin, ZHANG Ling-feng, et al. Hot deformation behavior and microstructure evolution of superalloy GH4199[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 655—661.
- [11] SERAJZADEH S. Modeling flow stress behavior of aluminum alloys during hot rolling[J]. Materials Science and Technology, 2006, 22(6): 713—718.
- [12] 李俊鹏, 沈健, 许小静, 等. 7050 高强铝合金高温塑性变形的流变应力研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(3): 318—322.
- LI Jun-peng, SHEN Jian, XU Xiao-jing, et al. Flow stress of 7050 high strength aluminum alloy during high temperature plastic deformation[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(3): 318—322.
- [13] 王亮, 李惠曲, 陈慧琴, 等. Al-Zn-Mg-Cu 合金热压缩流变应力行为及组织演变[J]. 锻压技术, 2010, 35(4): 133—136.
- WANG Liang, LI Hui-qu, CHEN Hui-qin, et al. Flow stress behavior and microstructure evolution of Al-Zn-Mg-Cu alloy during hot compression deformation[J]. Forging & Stamping Technology, 2010, 35(4): 133—136.
- [14] 张坤, 李惠曲, 陈慧琴, 等. Al-Zn-Mg-Cu 新型高强铝合金热变形组织演变机理和规律[J]. 轻合金加工技术, 2010, 38(10): 55—58.
- ZHANG Kun, LI Hui-qu, CHEN Hui-qin, et al. Microstructure mechanisms and evolution during hot deformation of a new Al-Zn-Mg-Cu high strength aluminum alloy[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2010, 38(10): 55—58.
- [15] 臧金鑫, 郑林斌, 张坤, 等. 新型超高强 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金热压缩变形的流变应力行为[J]. 航空材料学报, 2011, 31(3): 35—38.
- ZANG Jin-xin, ZHENG Lin-bin, ZHANG Kun, et al. Flow stress behavior of a new high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy during hot compression deformation[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(3): 35—38.
- [16] McQUEEN H J. Development of dynamic recrystallization theory[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 387—389; 203—208.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175361); 山西省留学人员科研资助项目(2011-074)
- 收稿日期: 2012-01-16; 修订日期: 2012-03-22
- 作者简介: 陶乐晓(1987—), 男, 硕士, 从事高强铝合金热加工工艺的研究, 联系地址: 江苏省苏州市工业区沈浒路 200 号(215026), E-mail: taolexia0223@163.com
- 通讯作者: 陈慧琴(1968—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 联系地址: 山西省太原市万柏林区寇流路 66 号太原科技大学(030024), E-mail: chen_huiqin@126.com
- *****
- (上接第 15 页)
- [7] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 65—76.
- [8] CHEN Y C, TSAI C C, LEE Y D. Preparation and properties of silylated PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids via sol gel process[J]. J Polym Sci, 2004, 42(7): 1789—1807.
- [9] BROWN E N, DATTELBAUM D M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE) [J]. Polymer, 2005, 46: 3056—3068.
- [10] WEGENER M, WIRGES W, TIERSCH B. Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) electret films; porosity and time dependent charging behavior of the free surface [J]. J Porous Mater, 2007, 14(1): 111—118.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51073120); 天津市科技资助项目(10SYSYJC27900)
- 收稿日期: 2011-07-26; 修订日期: 2012-07-08
- 作者简介: 李亮(1986—), 男, 硕士研究生, 从事高分子膜材料的研究应用, E-mail: liliang1986nuc@163.com
- 通讯作者: 肖长发, 男, 教授, 联系地址: 天津市西青区宾水西道 399 号天津工业大学材料科学与工程学院(300387), E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn