

耐溶胀型聚全氟乙丙烯/聚四氟乙烯复合膜的制备及其性能

王思思 方传杰 李成才 朱海霖 刘国金

Preparation and properties of swelling-resistant polyperfluoroethylene propylene/polytetrafluoroethylene composite film

WANG Sisi, FANG Chuanjie, LI Chengcai, ZHU Hailin, LIU Guojin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜的制备及力学性能](#)

Preparation and mechanical properties of SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2019, 36(3): 624–629 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.003>

[聚四氟乙烯滤料高温裂解和动态力学性能](#)

Pyrolysis and dynamic mechanical properties of polytetrafluoroethylene filter media

复合材料学报. 2024, 41(9): 4951–4957 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240521.003>

[耐磨防覆冰聚四氟乙烯表面设计与加工](#)

Design and processing of wear-resistant and ice-resistant PTFE surface

复合材料学报. 2024, 41(10): 5161–5171 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240521.003>

[SiO₂表面改性对高填充SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响](#)

Effect of surface modification of SiO₂ on properties of highly filled SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films

复合材料学报. 2020, 37(9): 2144–2151 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.002>

[基于正交设计的纳米蛇纹石-纳米氧化镧/聚四氟乙烯复合材料在沙尘环境下的摩擦学性能](#)

Tribological properties of nano Serpentine–nano La₂O₃/polytetrafluoroethylene composites based on orthogonal design in sand–dust environment

复合材料学报. 2020, 37(7): 1522–1530 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191024.001>

[聚四氟乙烯-芳纶/酚醛树脂斜纹织物衬垫不同磨损阶段弹性常数计算模型](#)

Calculation model of elastic properties of polytetrafluoroethylene–aramid/phenolic resin twill fabric liner at different wear stages

复合材料学报. 2019, 36(2): 337–346 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180502.004>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.002

耐溶胀型聚全氟乙丙烯/聚四氟乙烯复合膜的制备及其性能



分享本文

王思思¹, 方传杰², 李成才^{1,3}, 朱海霖^{1,4}, 刘国金^{*1}

(1. 浙江理工大学 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 浙江大学 高分子科学与工程学系, 杭州 310058;
3. 国家先进印染技术创新中心, 泰安 271000; 4. 浙江省现代纺织技术创新中心, 绍兴 312000)

摘要: 以聚四氟乙烯 (PTFE) 纤维膜为支撑层的纳滤膜常用于非极性有机溶剂过滤, 但 PTFE 纤维在溶剂中易产生溶胀现象, 导致膜过滤效能变差。本文提出以聚全氟乙丙烯 (FEP) 乳液为后整理剂, 经浸渍涂层处理提升 PTFE 纤维膜耐溶胀性能的策略。分析 FEP 后整理提升 PTFE 纤维膜耐溶胀性的原理, 探究 FEP 质量分数和烘焙温度对 FEP/PTFE 复合膜溶胀性能的影响规律, 考察 FEP 与 PTFE 纤维膜间的结合牢度及 FEP/PTFE 复合膜的分离性能。结果表明: 将 FEP 施加于 PTFE 纤维膜上, 烘焙处理可使 FEP 熔融, 进而实现对 PTFE 微原纤的包裹, 从而提升 PTFE 纤维的尺寸稳定性。FEP/PTFE 复合膜在正己烷中浸泡 7 d 后的表观形貌、力学性能、溶剂通量衰减变化情况均优于纯 PTFE 纤维膜, 且随着 FEP 质量分数和烘焙温度的增加, FEP 在 PTFE 纤维膜上的附着面积也越大, 稳定性改善程度越明显。FEP/PTFE 复合膜经超声清洗 6 h 后质量损失率为 $\pm 0.27\%$, 表明 FEP 与 PTFE 纤维间的界面相容性好、结合强度较高。在正己烷溶剂中浸泡 7 d 前后的 FEP/PTFE 复合膜对 300 nm SiO_2 污染物的截留率均高达 99% 以上, 在 4 种典型非极性有机溶剂环境体系浸泡 7 d 后截留率也基本保持不变, 表现出了优异的过滤性能。本文的研究结果可为 PTFE 基耐有机溶剂分离膜的推广和应用提供策略支持。

关键词: 有机溶剂过滤; 聚四氟乙烯纤维膜; 溶胀; 聚全氟乙丙烯; 后整理

中图分类号: TQ028; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)06-3169-12

Preparation and properties of swelling-resistant polyperfluoroethylene propylene/polytetrafluoroethylene composite film

WANG Sisi¹, FANG Chuanjie², LI Chengcai^{1,3}, ZHU Hailin^{1,4}, LIU Guojin^{*1}

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. National Innovation Center of Advanced Dyeing & Finishing Technology, Tai'an 271000, China; 4. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Nanofiltration membranes with polytetrafluoroethylene (PTFE) fiber membranes as the support layer are commonly used for non-polar organic solvent filtration, but PTFE fibers are prone to swelling phenomenon in solvents, which lead to the deterioration of membrane filtration efficiency. This paper proposes a strategy to improve the swelling resistance of the PTFE fiber membrane by impregnating the coating with polyperfluoroethylene propylene (FEP) emulsion as the finishing agent. The principle of improving the swelling resistance of PTFE fiber membrane after FEP finishing was analyzed, the effects of FEP mass fraction and sintering temperature on the swell-

收稿日期: 2024-06-24; 修回日期: 2024-07-26; 录用日期: 2024-08-04; 网络首发时间: 2024-08-22 13:10:04

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240821.002>

基金项目: 国家重点研发计划“高端功能与智能材料”重点专项 (2021YFB3801500); 浙江省高层次人才特殊支持计划 (2021R52031) National Key Research and Development Program "High-End Functional and Intelligent Materials" Key Special Project (2021YFB3801500); Zhejiang Province Special Support Program for High-Level Talents (2021R52031)

通信作者: 刘国金, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能材料研制和开发 E-mail: guojin900618@163.com

引用格式: 王思思, 方传杰, 李成才, 等. 耐溶胀型聚全氟乙丙烯/聚四氟乙烯复合膜的制备及其性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(6): 3169-3180.

WANG Sisi, FANG Chuanjie, LI Chengcai, et al. Preparation and properties of swelling-resistant polyperfluoroethylene propylene/polytetrafluoroethylene composite film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(6): 3169-3180(in Chinese).

ing performance of FEP/PTFE composite film was investigated, and the bonding fastness between FEP and PTFE fiber film and the separation performance of FEP/PTFE composite film were examined. The results show that FEP is applied to the PTFE fiber film, and the sintering treatment makes FEP melt to realize the wrapping of PTFE micro primary fibers, thus enhancing the dimensional stability of PTFE fibers. The changes in the apparent morphology, mechanical properties, and solvent flux of FEP/PTFE composite membranes after 7 d n-hexane immersion experiments are better than those of PTFE-based membranes, and with the increase of the mass fraction of FEP and the drying temperature, the greater the area of FEP attached to PTFE fiber membrane, the more obvious the stability improvement. The mass loss rate of the FEP/PTFE composite membrane after ultrasonic cleaning for 6 h is $\pm 0.27\%$, with good interfacial compatibility and excellent bonding fastness. After FEP finishing, the rejection rate of 300 nm SiO_2 pollutants in FEP/PTFE composite membrane is as high as 99% before and after soaking in n-hexane solvent for 7 d, and the rejection rate is basically unchanged after soaking in four typical non-polar organic solvent environmental systems for 7 d. The results provide strategic support for popularizing and applying PTFE-based organic solvent-resistant separation membranes.

Keywords: organic solvent filtration; polytetrafluoroethylene fiber membrane; swelling; polyperfluoroethylene propylene; finishing

有机溶剂极为广泛地应用于纺织涂料、石油化工和生物制药等行业,产生的工业废液通常都具有成分复杂、毒性强、色度重的特点,排放不当可能会严重危害生态环境和人体健康^[1-3]。蒸馏、萃取、蒸发等传统分离纯化方法被用于处理有机溶剂,但普遍存在着能耗大、回收率低且成本高的缺点^[4]。膜分离技术具有灵活的分离范围、高效低耗、绿色经济、易操作的特点而备受关注。在有机溶剂体系分离应用中,耐溶剂纳滤膜分离技术快速发展,是膜科学技术的重点研究方向^[5-7]。

纳滤膜通常由支撑层和分离层两部分组成,综合性能也是由这两部分共同决定^[8-9]。在严苛的有机溶剂分离环境下,对现有的高分子纳滤膜支撑层耐化学试剂性能的要求极为严格。拥有“塑料王”之称的聚四氟乙烯(PTFE)材料具备优异的化学稳定性、高耐热性、强疏水性、高断裂韧性,几乎不溶于任何有机溶剂。选用PTFE材料作为支撑层所制备的纳滤膜,在非极性有机溶剂分离方面有着巨大的应用前景^[10]。考虑到分离膜在苛刻的非极性有机溶剂体系中的长期稳定性,纳滤膜的支撑层在溶剂需具备良好的抗溶胀性。然而,PTFE分子链间相互作用力微弱,在分离应用过程中容易滑移产生蠕变,从而导致PTFE膜原纤网络中的纤维发生形变现象,这使得PTFE纤维膜在非极有机溶剂分离体系下尺寸稳定性差,易发生溶胀,分离效率降低^[11]。

聚全氟乙丙烯(FEP)是四氟乙烯和六氟丙烯共聚形成热熔性聚合物,具有优异的耐热性、耐

溶剂性和加工流动性^[12],常被用作聚四氟乙烯的改性材料。Huang等^[13]采用静电纺丝-烧结方法制备管状PTFE/FEP多孔膜用于油/水分离,通过控制FEP的添加量来优化PTFE的膜孔结构,该膜对油包水乳液的分离效率高达99.9%。该实验中的烧结处理使FEP熔融包覆PTFE原纤,不仅可以用于优化PTFE纤维膜的孔径结构,还可以用于提高PTFE原纤的尺寸稳定性。

为提高纳滤膜支撑层在非极性有机溶剂环境体系中的耐受性和抗溶胀性^[14],可以选用方便快捷的乳液浸渍后整理工艺^[15]。本文提出以FEP乳液为后整理剂对PTFE纤维膜进行浸渍处理,以提升PTFE纤维的尺寸稳定性,进而保障其耐溶胀性能。分析FEP后整理提升PTFE纤维膜耐溶胀性的原理,探究FEP质量分数和烘燥温度对FEP/PTFE复合膜溶胀性能的影响,并分析FEP/PTFE复合膜的结合牢度和分离性能。本文的研究结果可为耐溶胀型纳滤膜支撑层的制备提供新思路,有望推动膜分离技术在非极性溶剂过滤体系中的实际应用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

PTFE纤维膜,平均孔径 $0.2\mu\text{m}$,购自龙津膜业科技有限公司;FEP分散液,固含量60%,购自中昊晨光化工研究院有限公司;异丙醇、乙醇、正己烷、四氯化碳、四氢呋喃、三氯甲烷,均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,电导率为 $18\text{M}\Omega/\text{cm}$,实验室自制;二氧化硅(SiO_2)微球,平均粒径为300 nm,购自上

海卜微应用材料技术有限公司。

1.2 FEP/PTFE 复合膜的制备

采用后整理技术制备 FEP/PTFE 复合膜。将一定量的 FEP 分散液和异丙醇混合，超声分散 30 min，搅拌均匀后得到 FEP/异丙醇混合液，待用。将 PTFE 纤维膜固定在不锈钢框架上，随后

置于 FEP/异丙醇混合液中浸泡 20 min，取出后在高温箱式炉 (KSL-1200X，合肥科晶材料技术有限公司) 下干燥 30 min，重复上述步骤即可得到 FEP/PTFE 复合膜。以正己烷为浸泡剂，将 FEP/PTFE 复合膜浸泡 7 d，得到一系列浸泡后的复合膜样品，相关浸泡参数如表 1 所示。

表 1 不同聚全氟乙丙烯 (FEP)/聚四氟乙烯 (PTFE) 复合膜的制备参数

Table 1 Preparation parameters of different polyperfluoroethylene propylene (FEP)/polytetrafluoroethylene (PTFE) composite films			
Membrane sample (before soaking)	Mass fraction of FEP/wt%	Sintering temperature/℃	Membrane sample (after soaking)
PTFE	0	300	PTFE-7 d
1wt%FEP/PTFE	1	300	1wt%FEP/PTFE-7 d
2wt%FEP/PTFE	2	300	2wt%FEP/PTFE-7 d
3wt%FEP/PTFE	3	300	3wt%FEP/PTFE-7 d
4wt%FEP/PTFE	4	300	4wt%FEP/PTFE-7 d
3wt%FEP/PTFE-25℃	3	25	3wt%FEP/PTFE-25℃-7 d
3wt%FEP/PTFE-280℃	3	280	3wt%FEP/PTFE-280℃-7 d
3wt%FEP/PTFE-320℃	3	320	3wt%FEP/PTFE-320℃-7 d
3wt%FEP/PTFE-360℃	3	360	3wt%FEP/PTFE-360℃-7 d

1.3 膜的表征及性能测试

1.3.1 膜的孔径测试

采用孔径分析仪 (FP-1500AE，美国 PMI 公司) 测定膜的孔径，每个样品测量 5 次取平均值。测试条件为：氮气，工作压力为 0~100 MPa。

1.3.2 膜的形貌观测

采场发射扫描电子显微镜 FESEM (ULTRA55，德国蔡司公司) 观察膜的表面形貌。测试条件为：工作电压 3 kV，工作距离为 8.5 mm，观察倍数为 1 000~10 000 倍。

1.3.3 膜的化学结构表征

利用傅里叶红外光谱仪 (Nicolc5700，美国热高公司) 对膜样品进行特征官能团进行表征。红外光谱仪的扫描范围设置为 400~500 cm⁻¹，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描次数为 64 次。

1.3.4 膜的力学性能测试

采用万能材料试验机 (3369 型，美国英斯特朗工程公司) 测试干燥前后膜的断裂伸长率和拉伸断裂强度。将膜 (1 cm×7 cm) 放入夹具中，设置拉伸速度为 50 mm/min，夹具间隙长度为 3 cm。为减少误差，每个样品重复测试 3 次取平均值。

1.3.5 FEP 与 PTFE 纤维膜间的结合牢度测试

设置超声清洗实验测试 FEP 与 PTFE 纤维膜间的结合牢度。将待测 FEP/PTFE 复合膜裁至规定尺寸，接着将试样放入装满正己烷溶剂的烧杯中，随后置于超声波清洗机中，设定温度为 30℃，机

器转速为 (40±2)r/min，超声处理 6 h。将 FEP/PTFE 复合膜试样重复超声处理 5 次，计算试样的质量损失率。

1.3.6 膜的溶胀比测试

参照国标 GB/T 11547—2008^[16] 将膜样品静置在正己烷、四氢呋喃、三氯甲烷溶剂中 7 d，浸泡后用去离子水冲洗膜样。称取浸泡前的质量以及试样浸泡后干燥且再状态调节的质量，分别用 m_1 、 m_2 表示，膜样品的溶胀比 q 由等式 (1) 计算^[16]。

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

(1)

其中： m_1 为浸泡前的质量 (g)， m_2 为试样浸泡干燥和再状态调节的质量 (g)。

1.3.7 膜的溶剂通量测试

采用实验室自制的死端过滤装置 (砂芯过滤抽滤装置，海宁德滤新材料科技有限公司) 在 25℃、0.1 MPa 条件下测试膜的溶剂通量，其中有效膜面积为 3.14 cm²。溶剂通量 (J , L·m⁻²·h⁻¹) 由式 (2) 计算^[17]：

$$J = \frac{V}{A\Delta T} \times 100\%$$

(2)

其中： V 为渗出液的体积 (L)； A 为有效膜过滤面积 (m²)； ΔT 为测试时间间隔 (h)。

1.3.8 膜的分离性能测试

选用粒径为 300 nm 的 SiO₂ 微球模拟纺织废水中的涂料污染物对膜的分离性能进行评价。采用实验室自制装置在 25℃、0.1 MPa 条件下进行测

试，将 SiO₂ 微球分散于乙醇中来制备质量分数为 1.0wt% 的待滤液。膜裁剪大小为 3.14 cm²，测试压力为 0.1 MPa。使用紫外-可见分光光度计 (Lambda900，美国珀金埃尔默公司) 在 300 nm 波长下检测渗透液和待滤液中 SiO₂ 微球的浓度。通过式 (3) 计算出膜样品对 SiO₂ 微球的截留率^[18]。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_F}\right) \times 100\%$$

(3)

其中：*R* 是膜的截留率 (%)；*C_p* 和 *C_F* 分别是渗透液和待滤液中 SiO₂ 微球的浓度。

1.3.9 膜的可重复性能测试

采用 SiO₂ 乳液和溶剂的交替渗透法评估膜的防污稳定性和通量恢复率 (FRR)。膜样品的 FRR 按式 (4) 计算：

$$FRR = \frac{J_r}{J_i} \times 100\%$$

(4)

其中：FRR 是通量恢复率 (%)；*J_i* 是每个循环中膜样品的初始溶剂通量；*J_r* 是每个循环中回收膜的溶剂通量 (L·m⁻²·h⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 FEP/PTFE 复合膜设计策略分析

拉伸法是当前产业化制备 PTFE 纤维膜最常用的技术^[19]，其过程主要包括原料熟化、挤出、脱脂、拉伸、热定型等步骤，制得的纤维膜呈现出典型的“原纤+结点”结构，如图 1 所示。由于 PTFE 原纤分子链间相互作用力微弱，在受力过程中容易滑移产生蠕变，这使得原纤网络在非极性溶剂过滤中应用时，易发生溶胀，导致纤维膜尺寸稳定性差且过滤精度下降。图 1 展示了 PTFE 纤维膜在正己烷中浸泡 7 d 前后的 FESEM 图像，可以看出浸泡后的原纤明显变粗，原纤网络变得杂乱且蓬松，印证了 PTFE 纤维膜在溶剂浸泡时尺寸稳定性差的问题。表 2 展示了 PTFE 纤维膜分别在正己烷、四氢呋喃和三氯甲烷 3 种非极性溶剂浸泡 7 d 之后的溶胀比，发现均大于 1%。基于既

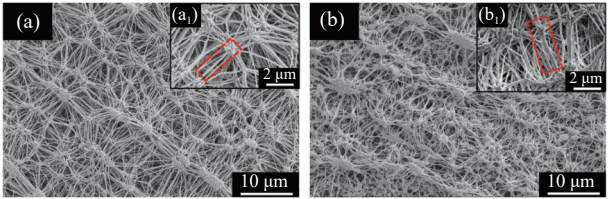


图 1 PTFE 纤维膜 FESEM 图像：(a) 浸泡前；(b) 浸泡后

Fig. 1 FESEM images of PTFE fiber membrane: (a) Before soaking; (b) After soaking

表 2 PTFE 纤维膜在非极性溶剂浸泡 7 d 后溶胀比

Table 2 Swelling ratio of PTFE fiber film soaked in non-polar solvent for 7 d

Non-polar solvent	Swelling ratio of PTFE fiber film/%
n-hexane	1.99
Tetrahydrofuran	1.01
Trichloromethane	1.03

有研究，这说明 PTFE 纤维膜的耐溶胀性较差，与图 1 的结果较为吻合。

FEP 是一种具有良好热塑加工性能的含氟树脂，与 PTFE 间的相容性和粘接性强^[20]。经检测，FEP 在 3 种非极性溶剂 (正己烷、四氢呋喃和三氯甲烷) 中的溶胀比分别为 0.88%、0.77%、0.97%，展现出良好的耐溶胀特性。为此，本研究提出将 FEP 与 PTFE 相结合来提升 PTFE 纤维膜耐溶胀性能的策略。将 PTFE 纤维膜经 FEP 乳液浸渍处理，烘干过程中，FEP 发生熔融，依附于 PTFE 原纤表面，形成“藤缠树”效果，其中 PTFE 作为“树干”，FEP 则作为“藤”，进而保障 PTFE 原纤的尺寸稳定性。FEP 增强 PTFE 原纤尺寸稳定性的原理示意图如图 2 所示。将 FEP 通过浸渍法施加于 PTFE 纤维膜上，经烘干得到 FEP/PTFE 复合膜，经检测其在 3 种非极性溶剂 (正己烷、四氢呋喃和三氯甲烷) 中的溶胀比分别为 0.97%、0.82%、0.98%，与纯 PTFE 纤维膜相比有耐溶胀性明显改善，验证了上述策略的准确性。基于以上研究基础，本文进一步探究了 FEP 质量分数、烘干温度等参数对 FEP/PTFE 复合膜表面形貌、力学性能的影响，并对所得复合膜的分离性能进行了系统分析。

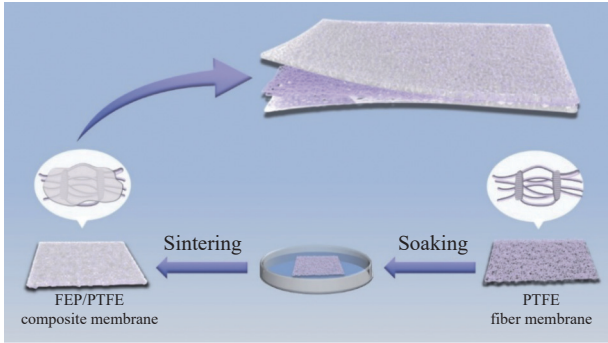


图 2 FEP 后整理 PTFE 示意图

Fig. 2 Schematic diagram of FEP post-finishing PTFE

2.2 FEP 质量分数对 FEP/PTFE 复合膜溶胀性能的影响

采用 FEP 树脂分散液来改性纯 PTFE 纤维膜 (即基膜)，在烘干的高温作用下，FEP 受热熔融，

渗透到 PTFE 原纤孔隙中，铆接形成填隙式聚合物合金^[21]，由此来加强相邻纤维间的粘接，进而赋予微孔膜更高的尺寸稳定性；待缝隙被填充满后，在 PTFE 纤维表面形成 FEP 膜层，进而实现对 PTFE 原纤网络的包裹。图 3 为添加不同质量分数 FEP 树脂分散液得到的 FEP/PTFE 复合膜的 FESEM 图。从中发现，FEP 的加入在纤维膜表面附着上了一层明显的膜状物，且随着 FEP 质量分数的增加，PTFE 纤维膜逐渐被覆盖，纤维轮廓逐渐不清晰，如图 3 所示。当 FEP 含量为 1wt% 时，纤维膜形貌基本没有发生变化，此时 FEP 含量较少，经高温熔融后，少量且不均匀地包缠在纤维网络上。经 7 d 正己烷溶剂浸泡实验后纤维网络依旧变得杂乱，这说明 PTFE 的溶胀现象并没有改善，如图 3(a) 和图 3(e) 所示。当 FEP 质量分数

增加到 2wt% 时，纤维网络上已经能明显观察到有膜状物附着，但经浸泡测试后，纤维网络发生黏连现象，不利于复合膜在有机溶剂环境中的分离应用，如图 3(b) 和图 3(f) 所示。FEP 质量分数增加到 3wt% 时，纤维网络逐渐被膜状物覆盖，仅剩余一些大小形状不一的膜孔，经浸泡后表面形貌未发生变化，如图 3(d) 和图 3(g) 所示。这归因于 FEP 质量分数的增加会增大 FEP 与纯 PTFE 纤维膜基膜的接触面积，提高了原纤网络的稳定性，抗溶胀性能明显被改善。当 FEP 质量分数继续增加到 4wt% 时，基膜表面已被膜层完全覆盖包裹，纤维轮廓无法被清晰观察到，膜样品在正己烷溶剂中浸泡 7 d 后表面形貌无变化，如图 3(d) 和图 3(h) 所示，这说明 FEP 能够提高 PTFE 纤维膜的耐溶胀性。

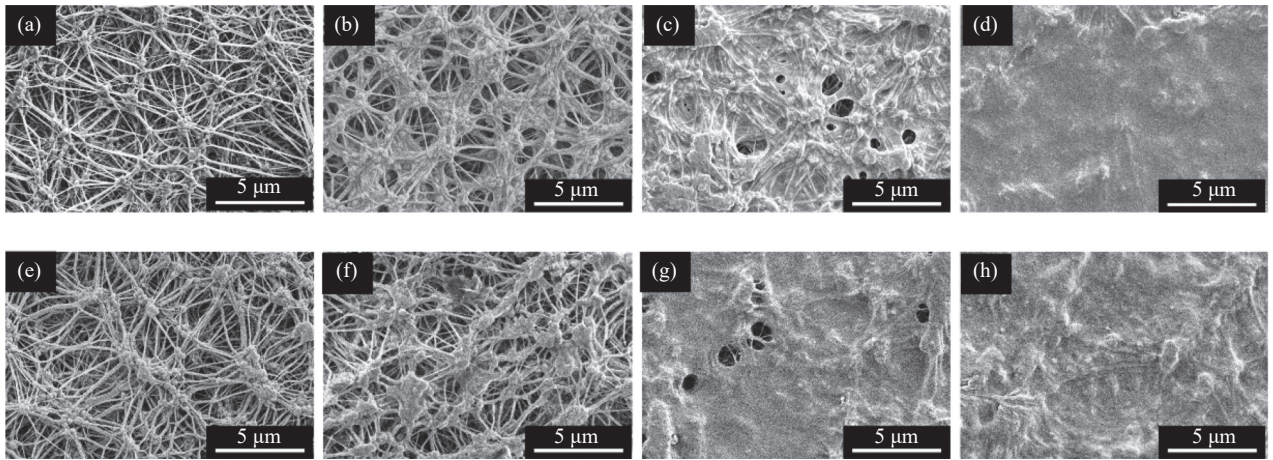


图 3 不同质量分数 FEP 分散液制备的复合膜的 FESEM 图像：((a)~(d)) 1wt%~4wt% FEP/PTFE；((e)~(h)) 1wt%~4wt% FEP/PTFE-7 d

Fig. 3 FESEM images of composite membranes prepared with different mass fractions of FEP dispersions: ((a)~(d)) 1wt%-4wt% FEP/PTFE; ((e)~(h)) 1wt%-4wt% FEP/PTFE-7 d

将制备的不同 FEP 质量分数的膜样品进行 7 d 的浸泡实验，并对浸泡前后的膜样品进行力学性能测试，结果如图 4(a) 和图 4(b) 所示。PTFE 基膜的拉伸强度是 21.1 MPa，断裂伸长率为 126.62%，杨氏模量为 1.68 GPa，在经 7 d 浸泡实验后断裂强度明显减小至 16.31 MPa，断裂伸长率增加为 139.97%，杨氏模量减小为 1.16 GPa，这说明 PTFE 发生溶胀现象后机械强度明显下降，且基膜的弹性模量减小，柔性增加，原纤易变形，在长期有机溶剂分离体系下形态结构稳定性差^[22]。在烘烤高温下，随着 FEP 的加入，浸泡后的膜样品断裂强度和杨氏模量线性增加且均高于溶胀后的基膜，断裂伸长率总体呈下降趋势均低于基膜，

这说明 FEP 的加入会影响基膜的耐溶胀性能。当 FEP 质量分数为 3wt% 时，FEP/PTFE 膜浸泡前后的拉伸断裂强度分别为 23.17 MPa 和 22.41 MPa，变化率是 3.28%；断裂伸长率分别为 108.45% 和 111.51%，浸泡前后变化率是 2.82%；杨氏模量分别为 2.14 GPa 和 2.02 GPa，溶胀变化率为 5.6%。

渗透性能是分离膜的重要性能指标，图 5(a) 是不同 FEP 浓度膜样品经浸泡实验的前后溶剂通量图。可以看出，纯 PTFE 纤维膜在正己烷溶剂环境浸泡一周后纤维网络明显发生溶胀，膜孔分布不均，平均孔径增大，溶剂通量增加^[23]，由图 5(b) 和图 5(c) 孔径分布曲线可验证。烧结温度为 300℃ 的膜样品溶剂通量随着 FEP 质量分数

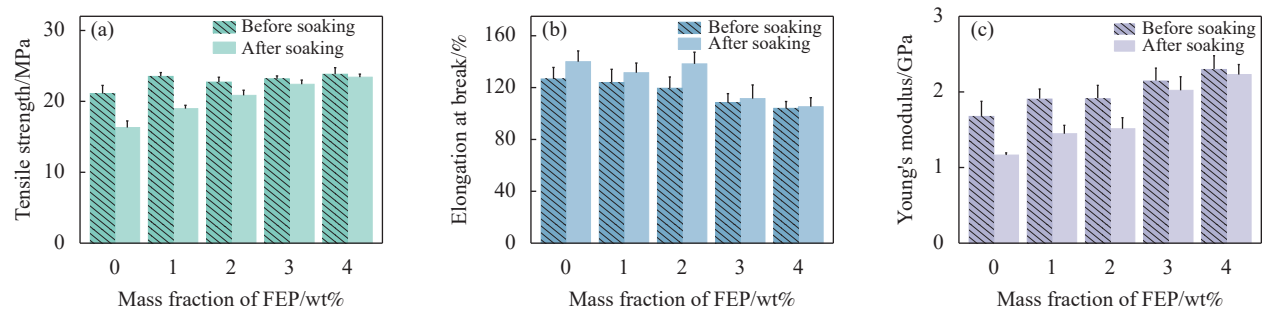


图4 不同 FEP 质量分数膜样品的力学性能分析

Fig. 4 Mechanical properties analysis of membrane samples with different FEP mass fractions

的增加，溶剂通量均下降。结合图 5(b) 可知，FEP 质量分数的增加减小了复合膜的孔径。1wt% FEP/PTFE 复合膜的通量高于基膜的原因大概是 FEP 对基膜的改性处理会增加膜的疏水性，使其对正己烷溶剂的亲水性提高，故溶剂通量会增加，但随着 FEP 质量分数的逐步增加，复合膜孔径大小对通量的影响会大于溶剂接触角对通量的影响。当 FEP 质量分数为 3wt% 时，复合膜浸泡前后的

孔径分布最为均匀，平均孔径是 0.289 μm ，溶剂通量分别为 7 946.78 和 8 350.55 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，浸泡前后变化率为 5.01%，在所有膜样品中最小，具有良好的渗透性能。

由上分析可知，FEP 对 PTFE 纤维膜在有机溶剂环境下的溶胀性有影响，当 FEP 浓度较小时，虽然能提高基膜的机械性能，但对溶胀度影响不大；随着 FEP 质量分数的增加，PTFE 的耐溶胀性

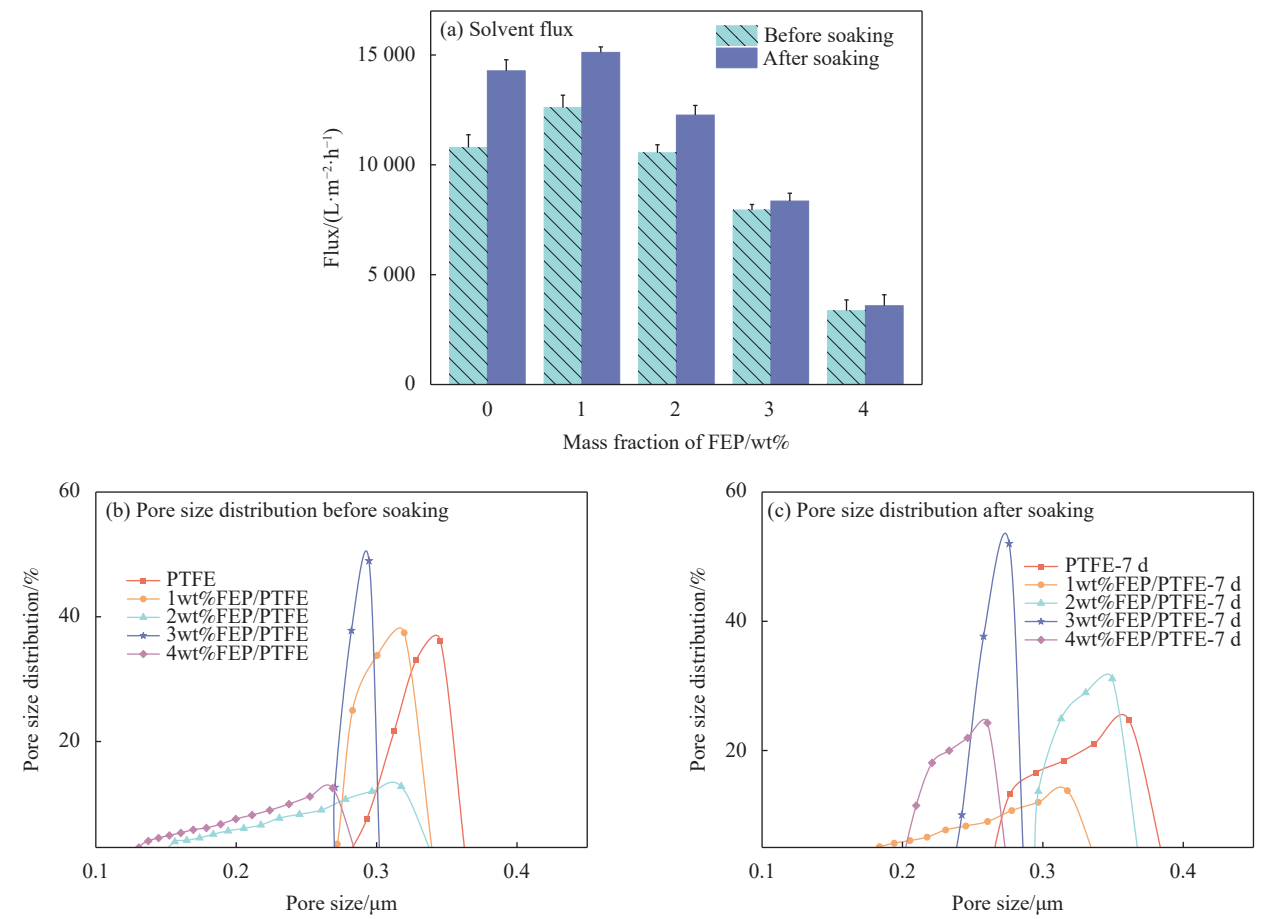


图5 不同 FEP 质量分数膜样品的性能分析

Fig. 5 Performance analysis of membrane samples with different FEP mass fractions

能逐渐优异，但当 FEP 的含量增加到一定程度时，基膜的纤维网络被完全覆盖住，膜孔也被堵住，这降低了膜的溶剂通量，会影响后续复合膜在有机溶剂环境体系下的分离精度，降低分离效率。综合来看，可以选 3wt% 作为 FEP 的最佳质量分数。

2.3 干燥温度对 FEP/PTFE 复合膜溶胀性能的影响

将最佳 FEP 质量分数下制备得的复合膜进行高温干燥处理，在不同温度下干燥 20 min 所得到的复合膜的表面形貌如图 6 所示。在未干燥的 PTFE 纤维膜表面上，可以观察到有大量的 FEP 微球堆叠，而在浸泡实验后 PTFE 原纤网络排列杂乱，表面微球掉落，仅附着在纤维孔隙中，形态稳定性差，如图 6(a) 和图 6(e) 所示。随着干燥温度增加到 280℃ 时，FEP 逐渐受热熔融，仅以膜

状物形式附着在基膜上，并未完全包覆住，浸泡后形貌还是纤维网状结构，膜孔明显多于且大于浸泡前，溶胀性能改善效果不明显，如图 6(b) 和图 6(f) 所示。当干燥温度到达 320℃ 时，FEP 逐渐覆盖并包裹住 PTFE 原纤网络，与基膜紧密融合形成填充式聚合物合金，浸泡前后表面形貌没有变化，说明此时 FEP 增强了复合膜在正己烷溶剂环境下的尺寸稳定性，如图 6(c) 和图 6(g) 所示。温度越高，FEP 与 PTFE 的接触面积越大，且经浸泡一周后的形态结构也越稳定。当干燥温度持续增加到 360℃ 时，高于 PTFE 熔点 (PTFE 熔点约为 327℃)，复合膜会发生热缩现象，二者完全融为一体，呈透明偏硬质塑料状，不适合用于过滤应用。

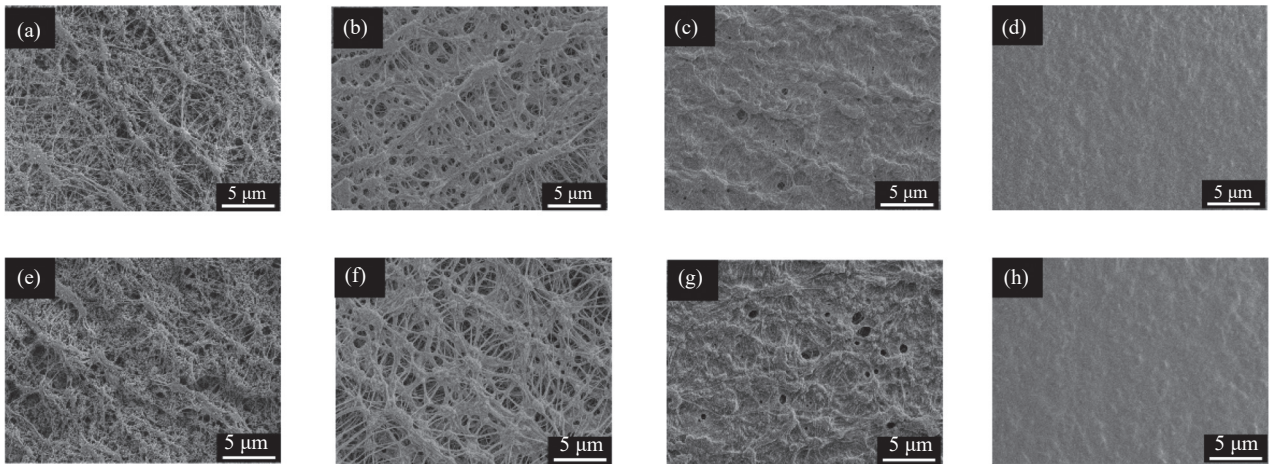


图 6 不同干燥温度下复合膜的 FESEM 图像：((a)~(d)) 3wt%FEP/PTFE-(25~360℃)；((e)~(h)) 3wt%FEP/PTFE-(25~360℃)-7 d

Fig. 6 FESEM images of composite membranes at different sintering temperatures: ((a)~(d)) 3wt%FEP/PTFE-(25~360℃); ((e)~(h)) 3wt%FEP/PTFE-(25~360℃)-7 d

不同干燥温度下所得复合膜以及浸泡实验后复合膜的力学性能如图 7 所示。在未干燥状态时，复合膜的断裂强度和断裂伸长率分别是 20.36 MPa 和 120.94%，与 PTFE 基膜相比强度下降，未熔融的 FEP 呈微球状附着影响着复合膜的力学性能，在拉伸过程中 FEP 微球可能会掉落导致断裂强度下降。经浸泡实验后断裂强度和断裂伸长率值分别是 17.12 MPa 和 134.67%，机械强度下降趋势与基膜类似，这是由于在此温度下 FEP 组分并未受热熔融，无法提供给基膜所需的支撑强度，使得复合膜依旧发生溶胀，力学性能较低^[24]。随着干燥温度的增加，复合膜的拉伸强度逐渐增加，这是由于 FEP 熔融和 PTFE 紧密融合，互相缠绕包覆，逐渐提高了 PTFE 原纤网络的尺寸稳定性，

增强复合膜的机械性能。FEP 熔融程度越大，复合膜的杨氏模量逐渐增大，刚性也就逐步增加，断裂伸长率减小。在干燥温度为 320℃ 时，复合膜浸泡前后的断裂强度分别是 23.1 MPa 和 22.77 MPa，断裂伸长率值分别是 105.13% 和 107.94%，杨氏模量分别是 2.21 GPa 和 2.12 GPa，溶胀前后变化率分别是 1.43%、2.67% 和 4.07%，此时复合膜浸泡前后的拉伸强度都较高，断裂伸长率也保持了相对较平稳的水平。

不同干燥温度下所得复合膜在浸泡实验前后的孔径分布和溶剂通量如图 8 所示。(3wt%FEP/PTFE-360℃ 复合膜材质偏硬质塑料，不参与此部分测试)。未进行干燥的复合膜经正己烷溶剂环境条件一周后，溶剂通量增大，这是由于此时温度

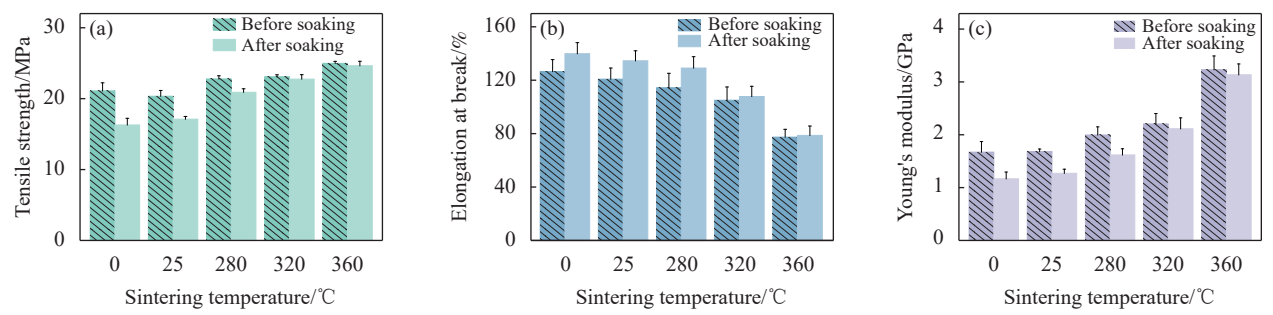


图7 不同干燥温度下膜样品的力学性能分析

Fig. 7 Mechanical properties analysis of membrane samples at different sintering temperatures

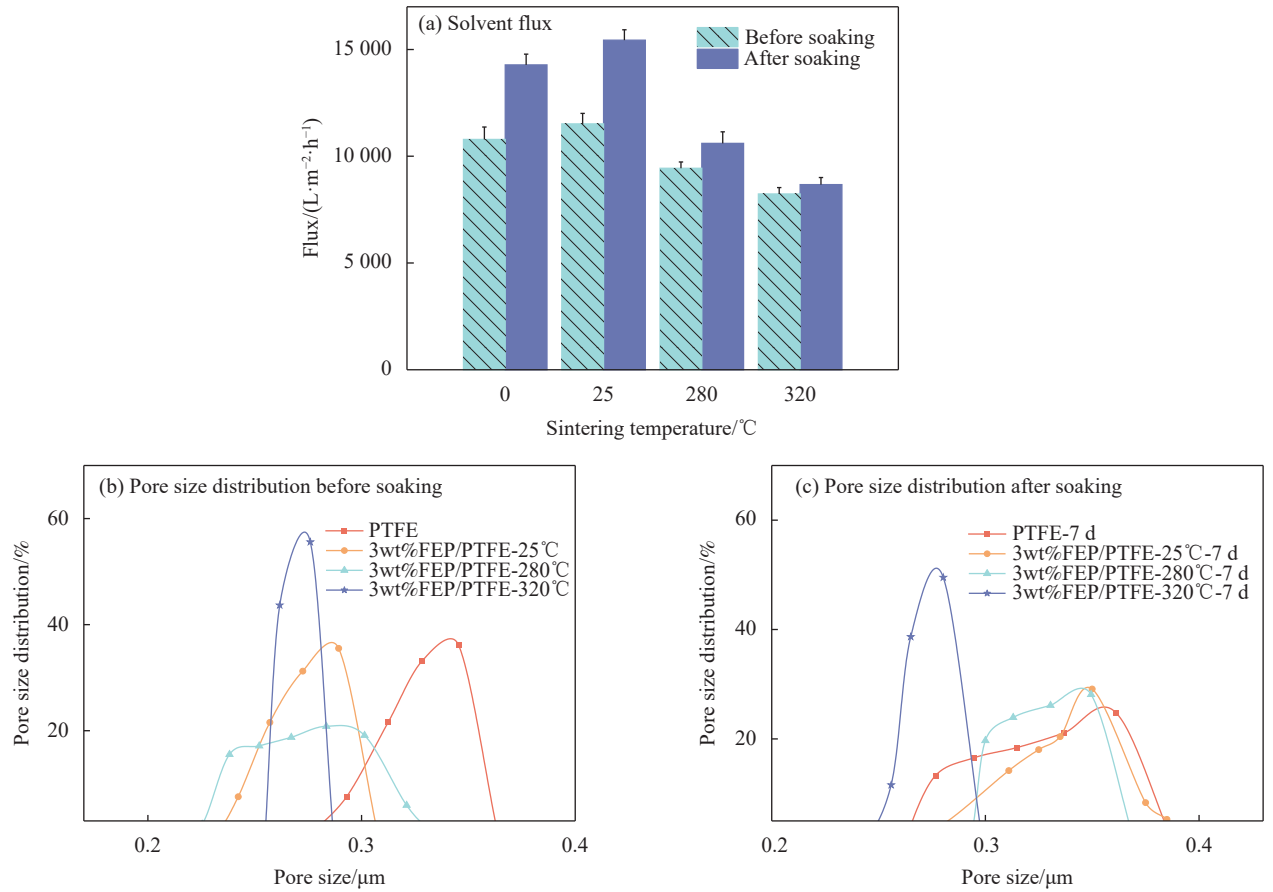


图8 不同干燥温度下膜样品的性能分析

Fig. 8 Performance analysis of membrane samples at different sintering temperatures

并没有使 FEP 熔融，呈微球状附着在基膜上，在浸泡过程中，微球掉落或团聚挤压，使得复合膜的纤维网络变得杂乱，孔径变大，由孔径分布曲线也可进一步验证。随着干燥温度的增加，FEP 熔融得更加彻底，复合膜的孔径分布发生波动，平均孔径越来越小，溶剂通量也减小。当干燥温度是 320℃ 时，复合膜浸泡前后的孔径分布最为均匀，平均孔径是 0.267 μm，溶剂通量分别为 8 333.44 和 8 670.03 L·m⁻²·h⁻¹，浸泡前后变化率为

4.04%，在所有膜样品中最小。因此，优选 320℃ 为实验的干燥温度。

2.4 FEP/PTFE 复合膜性能分析及应用

2.4.1 FEP/PTFE 复合膜的结合牢度测试

采用超声清洗实验的方式对制备的 FEP/PTFE 复合膜进行结合牢度测试，表观形貌如图 9 所示。由图 9(a₁) 可知，FEP 与 PTFE 间紧密融合为一体，经超声 6 h 后复合膜并没有发生分层现象，且表面和截面都无明显变化。复合膜超声清洗前后的

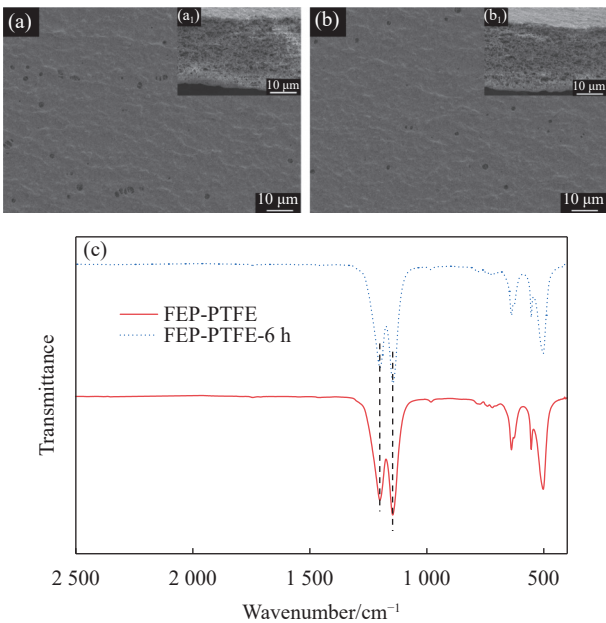


图9 FEP/PTFE复合膜的结合牢度测试：(a)原膜的FESEM图像；(b)超声6 h后膜的FESEM图像；((a₁), (b₁))膜截面的FESEM图像；(c)红外光谱图

Fig. 9 Binding fastness test of FEP/PTFE composite membranes before and after ultrasonic testing: (a) FESEM image of the primary membrane; (b) FESEM image of the membrane after 6 h of ultrasound; ((a₁), (b₁)) FESEM images of membrane cross-section; (c) Infrared spectrograms

红外光谱图如图9(c)所示。对于FEP/PTFE复合膜，超声前后在1 145 cm⁻¹和1 220 cm⁻¹处均观察到强峰，这是PTFE基膜和FEP乳液的C—F键伸缩振动。FEP作为PTFE基膜的后整理剂，化学键也只有C—F键，两者物理结合没有发生化学基团的变化，且经超声6 h后，特征峰并未发生变化。此外，在5次测试前后分别称取复合膜的质量，测得质量损失率为±0.27%，这说明复合膜的界面相容性好，层间结合牢度优异。

2.4.2 FEP/PTFE复合膜的分离性能

使用单分散性好的SiO₂微球(平均粒径为300 nm)模拟纺织印染废水中的涂料污染物来测试FEP/PTFE复合膜的分离性能^[25]，结果如图10所示。膜的可重复使用性是通过进行5次溶剂-乳液的交替过滤进行评价的。采用实验室自制的死端过滤装置在25℃、0.1 MPa条件下测试，5个循环流量均为10 mL。在分离过程中，微球首先被困在膜的表面孔隙中，并逐渐形成滤饼层。膜清洗后，滤饼层被破坏，嵌入表面孔洞中的微球也被水流的反冲作用去除，膜的溶剂通量恢复。如图10(a)所示，初始复合膜的溶剂通量为

8 233.44 L·m⁻²·h⁻¹，5次循环后，FEP/PTFE复合膜的溶剂通量下降，这是由于过滤过程中，污染物会在膜的表面结垢而影响水流渗透速率。但FEP/PTFE复合膜的5次循环测试FRR均保持在95%以上，对300 nm SiO₂涂料模拟物的截留率均高达99%，这说明FEP/PTFE复合膜具有较好的可重复性能和抗污染性能。

经7 d正己烷溶剂测试前后的PTFE基膜对300 nm SiO₂涂料模拟物的截留率分别为86.53%和63.42%，前后截留变化率是26.71%，如图10(b)所示。这说明经溶胀性测试后，PTFE基膜的截留效率降低，这是由于基膜长期在溶剂环境下会发生溶胀现象，膜溶胀会使聚四氟乙烯纤维网络变得松散，使污染物分子更容易通过，孔径分布杂乱，孔径增大，无法对较小孔径的污染物进行有效截留，导致膜对二氧化硅微球的截留率降低。相比之下，FEP/PTFE复合膜经溶胀测试前后对污染物的截留率均高达99%以上。结合图10(c)在300 nm SiO₂微球截留前后的紫外-可见吸收光谱图，可以验证，经过FEP/PTFE复合膜的过滤后，渗透液在300 nm波长处的吸收峰几乎消失。添加FEP后，复合膜的截留率明显提高，这是由于FEP微球与PTFE熔融紧密结合，减小了复合膜的孔径并且孔径分布非常窄，大于其平均孔径的污染物的微球几乎都被阻拦在膜表面^[26]。FEP/PTFE复合膜在7 d正己烷环境下对微球的截留率依旧未发生变化，这归因于FEP增强了基膜的尺寸稳定性，耐溶剂性要远优于基膜。

为进一步探讨FEP/PTFE复合膜在不同溶剂分离环境下的应用，将FEP/PTFE复合膜分别浸泡在4种非极性溶剂(正己烷、四氯化碳、四氢呋喃、三氯甲烷)中一周时间后再测试其分离性能，结果如图10(b)所示。FEP/PTFE复合膜在这4种有机溶剂环境体系7 d后对的300 nm SiO₂截留率基本保持不变，这表明FEP/PTFE复合膜在多种非极性有机溶剂应用场合中均能高效截留住涂料污染物。这主要归因于，FEP的引入可以提高膜的耐溶胀性，使PTFE原纤网络结构更稳定致密。

3 结论

本文采用聚全氟乙丙烯(FEP)作为后整理剂来改善聚四氟乙烯(PTFE)基材本征的化学惰性和易蠕变特性，以实现制备高模量、抗溶胀、可与

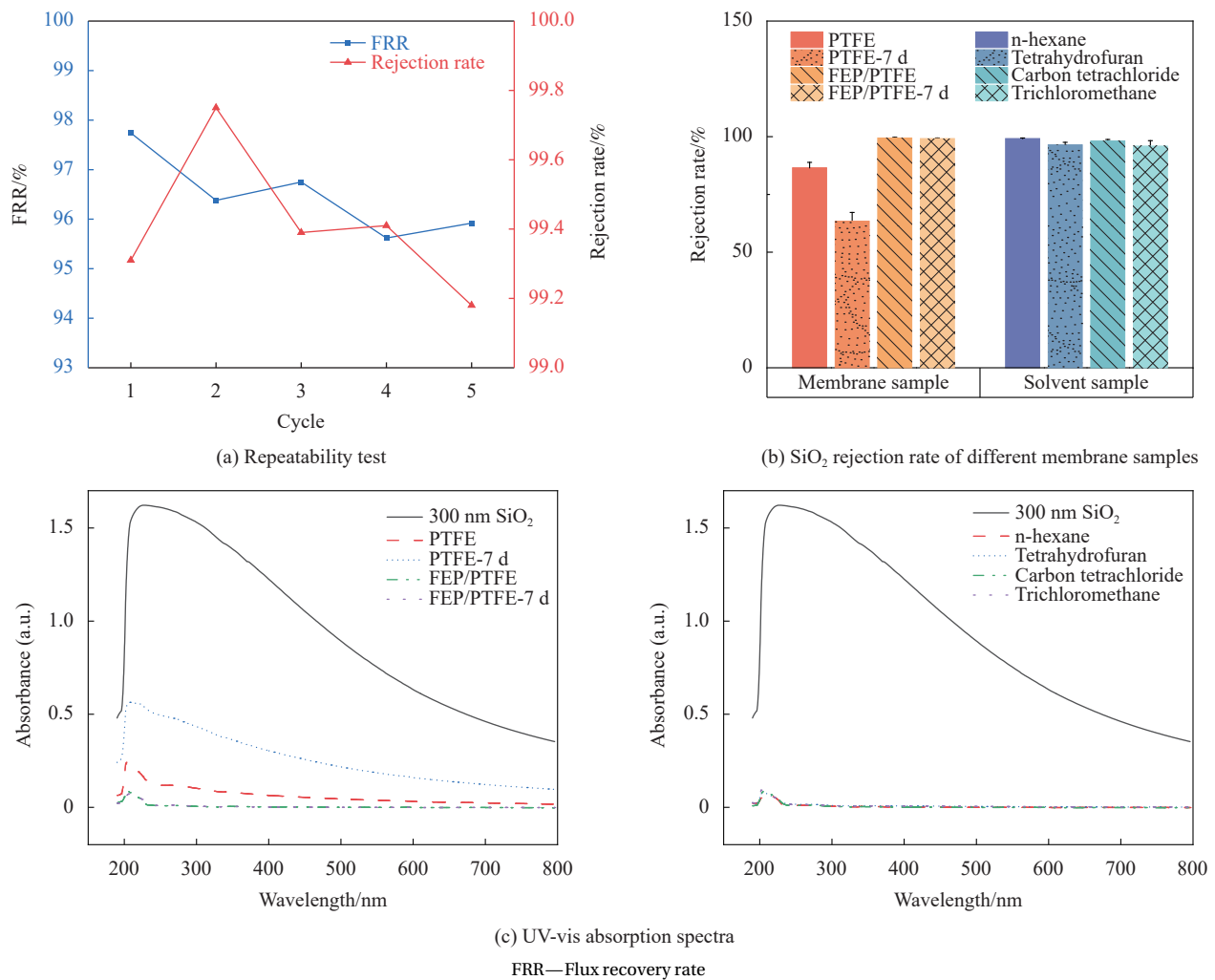


图 10 FEP/PTFE 复合膜的分离性能

分离层结合良好的含氟膜支撑层，提高有机溶剂纳滤膜支撑层在非极性有机溶剂环境体系中的耐受性。分析 FEP/PTFE 复合膜的设计原理，探讨 FEP 质量分数和烘干温度对 FEP/PTFE 复合膜溶胀性能的影响，并考察 FEP/PTFE 复合膜的结合牢度和分离性能，所得结论概括如下：

(1) PTFE 原纤网络分子链间相互作用力微弱，在有机溶剂分离体系应用过程中纤维容易滑移发生溶胀现象，FEP 作为热熔型含氟树脂经烘干处理后会熔融，以“藤缠树”形式保证 PTFE 纤维膜的形态稳定性；

(2) 3wt% FEP 质量分数下制备的 FEP/PTFE 复合膜在正己烷溶剂中浸泡 7 d 后表观形貌无明显变化，拉伸断裂强度分别为 23.17 MPa 和 22.41 MPa，变化率是 3.28%；断裂伸长率分别为 108.45% 和 111.51%，浸泡前后变化率是 2.82%。溶剂通量分

别为 7 946.78 和 8 350.55 L·m⁻²·h⁻¹，浸泡前后变化率为 5.01%，孔径分布最为均匀，耐溶胀性得到改善，保持了比较高的水平；

(3) 320℃ 烘干温度作用下，FEP 受热熔融，渗透到 PTFE 原纤孔隙中，提高了 FEP/PTFE 复合膜的尺寸稳定性，经 7 d 正己烷溶剂浸泡前后复合膜的断裂强度、断裂伸长率、杨氏模量和溶剂通量变化率分别是 1.43%、2.67%、4.07% 和 4.04%，稳定性明显增加，耐溶胀性能较为优异；

(4) FEP/PTFE 复合膜经超声清洗 6 h 后质量损失率为±0.27%，界面相容性好，层间结合牢度优异。FEP/PTFE 复合膜经 7 d 正己烷溶剂浸泡测试前后对 300 nm SiO₂ 污染物的截留率均高达 99% 以上，在 4 种非极性有机溶剂环境体系 7 d 后对污染物的截留率也基本保持不变，表现出了优异的过滤性能和显著的抗溶胀性能。

参考文献:

- [1] JATOI A H, KIM K H, KHAN M A, et al. Functionalized graphene oxide-based lamellar membranes for organic solvent nanofiltration applications[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(19): 12695-12702.
- [2] SÁNCHEZ-ARÉVALO C M, VINCENT-VELA M C, LUJÁN-FACUNDO M J, et al. Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 177: 118-137.
- [3] XIAO H, FENG Y, GOUNDRY W R F, et al. Organic solvent nanofiltration in pharmaceutical applications[J]. *Organic Process Research & Development*, 2024, 28(4): 891-923.
- [4] BASTIN M, BOGAERT K, DOM E, et al. Towards fully epoxy-based thin film composite membranes for solvent-resistant and solvent-tolerant nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121813.
- [5] 王思思, 赵洋, 程羽君, 等. 耐有机溶剂型分离膜的制备及应用研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(1): 159-167.
- WANG Sisi, ZHAO Yang, CHENG Yujun, et al. Progress in research of preparation and application of organic solvent resistant separation membranes[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(1): 159-167(in Chinese).
- [6] MA K, LI X, XIA X, et al. Fluorinated solvent resistant nanofiltration membrane prepared by alkane/ionic liquid interfacial polymerization with excellent solvent resistance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 673: 121486.
- [7] KIM S. Sustainable fabrication of solvent resistant biodegradable cellulose membranes using green solvents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153201.
- [8] WANG X L, WANG Q, XUE Y, et al. Preparation of composite nanofiltration membrane with interlayer for pharmaceutical rejection[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312: 123411.
- [9] LI P, XIE H, BI Y, et al. Preparation of high flux organic solvent nanofiltration membrane based on polyimide/Noria composite ultrafiltration membrane[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 618: 156650.
- [10] REZAEI HOSSEINABADI S, RUTGEERTS L A J, VANKELECOM I F J. Molecular weight resolution of solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121792.
- [11] GUSTAFSON R D, MCGAUGHEY A L, DING W, et al. Morphological changes and creep recovery behavior of expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) membranes used for membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 236-245.
- [12] HUANG H, CUI Y, FU Z, et al. Fabrication of multifunctional composites with hydrophobicity, high thermal conductivity and wear resistance based on carbon fiber/epoxy resin composites[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(18): 9363.
- [13] HUANG Y, XIAO C, HUANG Q, et al. Robust preparation of tubular PTFE/FEP ultrafine fibers-covered porous membrane by electrospinning for continuous highly effective oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 568: 87-96.
- [14] FRANCIS V N, CHONG J Y, YANG G, et al. Robust polyamide-PTFE hollow fibre membranes for harsh organic solvent nanofiltration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139333.
- [15] XIANG X, CHEN D, LI N, et al. PVDF/PLA electrospun fiber membrane impregnated with metal nanoparticles for emulsion separation, surface antimicrobial, and antifouling activities[J]. *Science China Technological Sciences*, 2023, 66(5): 1461-1470.
- [16] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 耐液体化学试剂性能的测定: GB/T 11547—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastic—Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals: GB/T 11547—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [17] ZHANG X, LI T, WANG Z, et al. Polar aprotic solvent-resistant nanofiltration membranes generated by flexible-chain binding interfacial polymerization onto PTFE substrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 668: 121294.
- [18] SHIN S J, PARK Y I, PARK H, et al. Solvent-resistant cross-linked polybenzimidazole membrane for use in enhanced molecular separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 695: 122463.
- [19] FENG S, ZHONG Z, WANG Y, et al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 549: 332-349.
- [20] YU S. Pore structure optimization of electrospun PTFE nanofiber membrane and its application in membrane emulsification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117297.
- [21] XU L, YANG X, FU X, et al. Fluorinated epoxy based superhydrophobic coating with robust self-healing and anticorrosive performances[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 171: 107045.

- [22] HUANG A, LIU F, CUI Z, et al. Novel PTFE/CNT composite nanofiber membranes with enhanced mechanical, crystalline, conductive, and dielectric properties fabricated by emulsion electrospinning and sintering[J]. [Composites Science and Technology](#), 2021, 214: 108980.
- [23] XU D, LUO X, JIN P, et al. A novel ceramic-based thin-film composite nanofiltration membrane with enhanced performance and regeneration potential[J]. [Water Research](#), 2022, 215: 118264.
- [24] ELABOUDI I, MDARHRI A, BROSSEAU C, et al. Comparing the sorption kinetics of poly-tetrafluoroethylene processed either by extrusion or spark plasma sintering[J]. [Polymer](#), 2020, 190: 122192.
- [25] HEIDARI A A, MAHDAVI H, KHODAEI KAHRIZ P. Thin film composite solvent resistant nanofiltration membrane via interfacial polymerization on an engineered polyethylene membrane support coated with polydopamine[J]. [Journal of Membrane Science](#), 2021, 634: 119406.
- [26] LIU Z, DENG X, LIN L, et al. A tris(hydroxymethyl)amino-methane-modified polyimide membrane with efficient organic solvent resistant performance and high separation selectivity for dye/salt separation[J]. [Desalination](#), 2023, 549: 116325.