

# 聚四氟乙烯滤膜支撑基布的制备与测试分析

赵志远<sup>a</sup>, 张华鹏<sup>a, b</sup>

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用聚甲醛长丝和聚四氟乙烯长丝进行交织作为支撑基布, 耐腐蚀乙烯酯树脂作为粘合剂, 制备强碱性废水处理用支撑聚四氟乙烯滤膜。研究了不同交织密度机织支撑基布与聚四氟乙烯微滤膜复合后对聚四氟乙烯复合膜的水通量、孔径变化、剥离强力、硬挺度的变化, 研究结果表明: 随着交织密度增加、树脂附着量增大, 膜孔径、水通量均有所减小, 剥离强力变化最为明显; 22.2 tex $\times$ 15.6 tex, 160 $\times$ 140 根/10 cm 的聚四氟乙烯长丝和聚甲醛长丝与聚四氟乙烯膜复合后综合性能最好。

**关键词:** 聚甲醛长丝; 聚四氟乙烯长丝; 机织物; 支撑基布; 复合膜

**中图分类号:** TS155.6      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2016) 05-0674-05      **引用页码:** 090202

## 0 引 言

膜分离法是常见的工业废水处理方法之一, 为保证较低的传质阻力和较高的传质效率, 大多数分离膜厚度较薄(厚度一般在亚微米至几毫米)<sup>[1]</sup>, 其机械强度、尺寸稳定性和自支撑性较差, 难以直接作为膜组件使用, 在实际应用中经常将分离膜与具有良好机械性能的支撑材料结合进行分离膜或膜组件的制备来提高膜的机械性能<sup>[2-3]</sup>。侯勇等<sup>[4]</sup>尝试将经过硬挺整理的涤纶网眼针织物作为制备反渗透膜的支撑体, 以充分利用网眼针织物的高强度、大孔径; 杨峰等<sup>[5]</sup>以 PET 无纺布作为支撑基材, 制备了海水淡化用反渗透膜支撑层; 赵岳轩等<sup>[6]</sup>采用织物编织管作为增强材料, 制备聚偏氟乙烯中空纤维膜, 以提高膜丝强度和使用寿命。分离膜支撑体应具有孔径和孔隙率大、机械强度高、与分离膜结合牢度高、对分离膜分离功能影响小等特点。目前, 非织造布快速发展, 国内外对非织造布作为支撑及过滤材料的研究居多<sup>[7-9]</sup>。与非织造布相比, 机织物具有机械强度高、孔径尺寸容易确定、结构稳定、紧密硬挺, 生产方便等优势, 用其作为复合膜的支撑体, 复

合膜的厚度减少, 力学性能提高<sup>[10-11]</sup>。

聚四氟乙烯微孔膜和聚四氟乙烯纤维具有优异的耐酸、耐碱、耐腐蚀性, 聚甲醛纤维耐碱性优异, 其制造成本比聚四氟乙烯纤维低 2~3 倍。本文将聚甲醛长丝和聚四氟乙烯长丝交织, 将不同织造密度的机织基布与聚四氟乙烯滤膜通过耐腐蚀性能优异的乙烯基酯粘合剂复合, 制备可用于强碱性废水处理的水过滤用聚四氟乙烯复合膜, 测试复合膜的各项性能, 为低成本、高寿命、强碱性废水处理用聚四氟乙烯过滤膜支撑基布的开发奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

聚甲醛长丝(线密度 15.6 tex/40f, 强度 6.2 cN/dtex, 四川纺织研究院), 聚四氟乙烯长丝(线密度 22.2 tex/1f, 强度 8.5 cN/dtex, 湖州格尔泰斯环保特材科技有限公司), 高性能防腐用 890 乙烯基酯树脂(上海富晨有限公司), 固化剂过氧化环己酮(分子量 246.3, 上海紫一试剂厂), 亲水聚四氟乙烯滤膜(平均孔径 0.2  $\mu\text{m}$ , 厚度 50  $\mu\text{m}$ , 空隙率 62%, 实验室自制), 直立式压染树脂机(厦门瑞比精密机

收稿日期: 2015-10-21

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAC01B01)

作者简介: 赵志远(1989-), 女, 河南南阳人, 硕士研究生, 主要从事聚甲醛纤维性能及应用的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: zhp@zstu.edu.cn

械有限公司),CFP-1100A 型 PMI 气孔计、孔隙仪 (Capillary Flow Porometer,美国 PMI 公司),无水乙醇(分析纯,杭州邦易化工有限公司),烧杯,玻璃

棒,电子天平。  
本实验所用样品规格如表 1 所示。其中样品 1—4 为平纹组织机织物。

表 1 样品规格

样品编号	规格	样品编号	规格
1	160×140 根/10 cm PTFE/PTFE	6	PTFE 微滤膜与样品 1 的复合膜
2	160×140 根/10 cm PTFE/POM	7	PTFE 微滤膜与样品 2 的复合膜
3	200×180 根/10 cm PTFE/POM	8	PTFE 微滤膜与样品 3 的复合膜
4	240×220 根/10 cm PTFE/POM	9	PTFE 微滤膜与样品 4 的复合膜
5	PTFE 微滤膜		

1.2 支撑基布与聚四氟乙烯膜复合实验步骤

剪取不同规格的机织物作为支撑基布,剪取与支撑基布同样大小的滤膜,分别称重。将乙烯基酯和无水乙醇质量比 2.5 : 1 的配比进行稀释,稀释后的溶液和固化剂质量比 100 : 1 的配比混合,得到乙烯基酯粘合剂。将基布浸入乙烯基酯粘合剂中,10 min 后拿出,在压染树脂机上以空气压力 0.05 MPa 挤压浸渍后的基布,然后将经过挤压的基布在 55 ℃ 温度下凝胶化 5 min,将聚四氟乙烯膜粘贴于基布表面,再放置模板上以 0.1 MPa 的压力 55 ℃ 条件下保持 15 min。

1.3 指标测试

1.3.1 复合膜表面结构测试

采用 ULTRA55 场发射扫描电子显微镜观察复合后织物和复合膜形态,扫描电压 3 kV。

1.3.2 经纬向强力测试

采用 YG026D 型电子织物强力机参照 GB/T 3923.1—2013《纺织品 织物拉伸性能》测试方法中拆边纱条样法测试各种规格的机织物经纬向强力。

1.3.3 硬挺度测试

采用 LLY-01 型电子硬挺度仪参照 GB/T 18318.1—2009《纺织品 弯曲性能的测定》测试复合前后膜的硬挺度。

1.3.4 剥离强力测试

采用 YG026D 型电子织物强力机参照 FZ/T 01085—2009《热熔粘合衬剥离强力试验方法》测试复合膜的剥离强力。

1.3.5 水通量测试

利用实验室自制水通量仪测试复合前后膜的水通量。本文研究所测得的膜的纯水通量是压力为 0.1 MPa 下,单位时间内通过单位膜面积的纯水流量,并按式(1)计算膜的水通量:

$$J=V/(A\times t) \tag{1}$$

其中: $J$  为膜的纯水通量, $L/(m^2\cdot h)$ ; $V$  为透过液体积, $m^3$ ; $A$  为膜的有效面积, $m^2$ ; $t$  为测试时间, $h$ 。

1.3.6 膜孔径分析

采用 PMI 气孔计、孔隙仪测试聚四氟乙烯膜和复合膜的平均孔径。试样大小 4.91  $cm^2$ ,试样压力 0.5 MPa,氮气压力 0.5 MPa。每组样品测试 5 次取平均值作为测试结果。

2 分析与讨论

2.1 复合膜电镜图

膜复膜的电镜照片如图 1 所示,图 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为纱线表面、纱线交织点、织物表面和膜表面状态。从图 1 (a)、(b) 中可以看到纱线表面有一层乙烯基酯包覆,从图 1 (c) 中可以看出树脂大部分处在纱线表面,基本没有堵塞基布中纱与纱之间的空隙,从而保证复合后膜孔不被堵塞,从图 1 (d) 中可以看出树脂没有透过膜表面,而是处于膜与基布之间,保证树脂的粘合作用的同时,尽可能少的破坏膜的过滤性能。

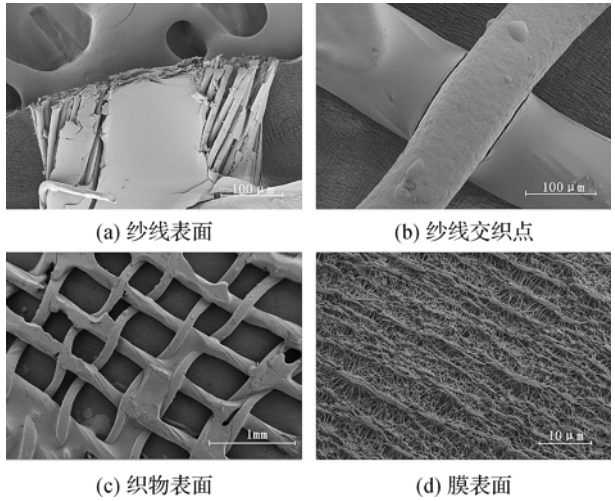


图 1 复合膜的电镜照片

## 2.2 不同机织基布经纬向强力对比

用经线为聚四氟乙烯长丝,纬线为聚甲醛长丝交织织造的不同机织基布经纬向强力如图2所示,从图2中可以看出:在所用原料相同的情况下,经纬向强力均随着各自密度的增大而增加;样品1和样品2的规格相同,但是,样品1纬线采用聚四氟乙烯长丝,样品2纬线采用聚甲醛长丝,聚四氟乙烯长丝强力大于聚甲醛长丝强力,故样品1纬向强力大于样品2纬向强力。

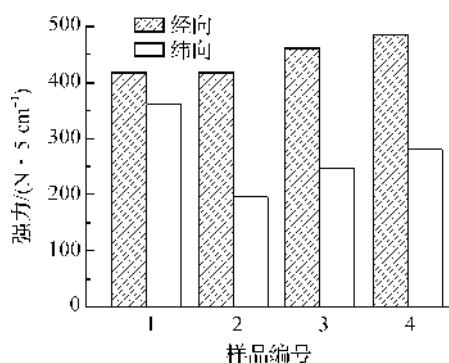


图2 不同机织基布的经纬向强力

## 2.3 复合膜增重率的变化

不同规格复合膜增重率的变化如图3所示。从图3中可以看出:160×140根/10 cm PTFE/PTFE机织布上乙烯基酯的附着最少,这是因为聚四氟乙烯纱线为单丝纱线,比较硬,表面摩擦很小,与乙烯基酯的亲合不好,从而使乙烯基酯难以附着;PTFE/POM交织机织布的增重率明显增大,由于聚甲醛纱线为复丝纱,较松软,与乙烯基酯的亲合能力比聚四氟乙烯强,两种纱线交织后有软硬交错产生的结点能更好的使乙烯基酯附着;随着交织机织物密度的增大,复合膜的增重率有所增加,这是因为随着密度的增大经纬向交织次数增多,交织的结点增多,使得乙烯基酯附着的比表面积增大。

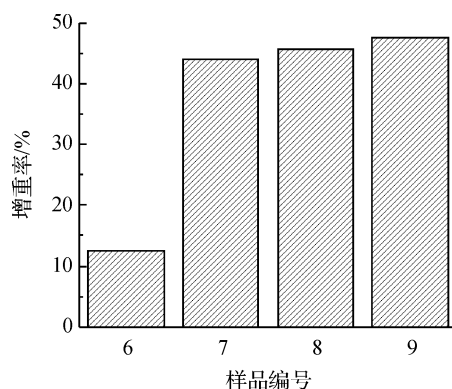


图3 不同复合膜增重率的变化

## 2.4 复合膜弯曲刚度的变化

不同规格复合膜弯曲刚度的变化如图4所示。从图4中可以看出:PTFE/PTFE机织布复合膜弯曲刚度最小,而随着交织机织物密度的增加,复合膜弯曲刚度增大,这是因为织物密度增加,织物交织点增多,织物变得硬挺,同时复合膜增重率增大,树脂附着量增多,二者共同作用使得复合膜弯曲刚度增大。样品6和样品7的密度相同,但是样品6增重率小于样品7(结合图3),故样品6弯曲刚度小于样品7。

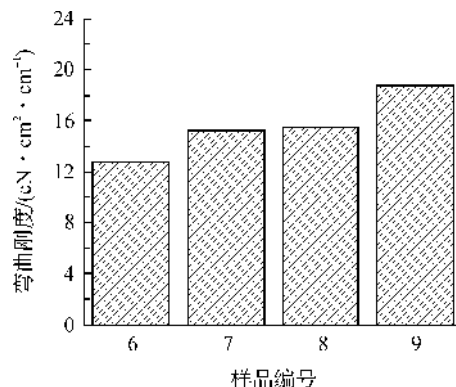


图4 不同复合膜弯曲刚度的变化

## 2.5 复合膜剥离强力的变化

不同规格的机织布与聚四氟乙烯滤膜所得复合膜剥离强力的变化如图5所示。从图5中可以看出:160×140根/10 cm PTFE/PTFE机织布为基布的复合膜剥离强力最小,这是因为在PTFE/PTFE机织布上涂覆乙烯基酯后,乙烯基酯和基布的粘结力弱,使得基布和膜容易剥离;160×140根/10 cm PTFE/POM机织布为支撑基布的复合膜剥离强力最大,随着织物密度的增大,剥离强力逐渐减小,导致这种现象的原因是:随着增重率的增大,乙烯基酯附着量增大,基布变得硬挺,受力时形变能力降低,织物与膜之间的剥离受力集中点增加,从而使膜与基布容易分离,剥离强力变小。

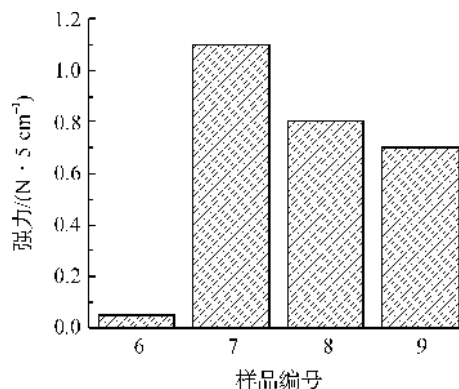


图5 不同复合膜剥离强力的变化



## 2.6 不同膜水通量的变化

不同膜水通量的变化如图6所示。从图6中可以看出:与未经复合的样品5聚四氟乙烯微滤膜相比,复合膜的水通量随着织物密度的增加而逐渐减少,因为密度变大,机织布交织次数增多使得织物的孔隙减小,织物表面的乙烯基酯附着量增多,在一定程度上将部分聚四氟乙烯膜上的微孔堵塞,造成水通量减少。

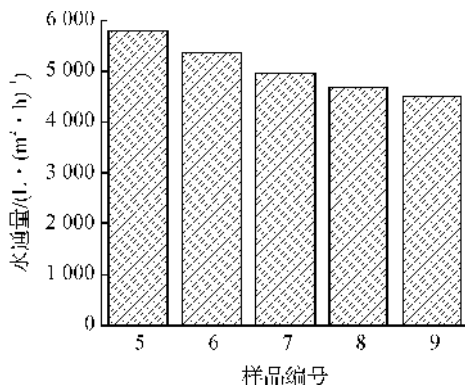


图6 不同膜水通量的变化

## 2.7 不同膜平均孔径的变化

不同膜平均孔径的变化如图7所示。从图7中可以看出:与未经复合的样品5相比,样品6复合膜的平均孔径最小,这是因为乙烯基酯难以在较硬且光滑的基布表面附着,在复合过程中压力作用下较多地转移到膜表面上,容易堵塞膜孔,造成复合膜孔径变小。PTFE/POM机织基布随着密度的增加,增重率和乙烯基酯附着量增加(图3),复合膜的平均孔径有所减小。样品6和7比较,虽然二者密度相同,但样品7中采用POM复丝纱,在复合过程中压力作用下,部分树脂会渗透到POM纱线中,更少地堵塞膜孔,因此复合后样品7的膜平均孔径高于样品6。

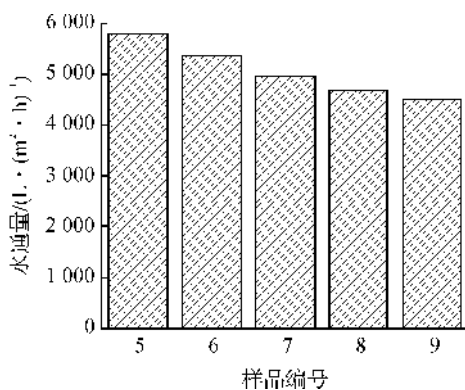


图7 不同膜平均孔径的变化

## 3 结 论

a) 纯聚四氟乙烯长丝机织物与聚四氟乙烯膜之间的剥离强度过低而无法作为支撑聚四氟乙烯滤膜的支撑基布。

b) 随着聚甲醛/聚四氟乙烯长丝交织机织基布的织造密度增加,乙烯基酯树脂在基布上的附着量增加,复合膜的水通量和平均孔径有所下降,弯曲刚度有所增加,剥离强度下降尤为明显。

c) 22.2 tex × 15.6 tex, 160 × 140 根/10 cm 的聚四氟乙烯/聚甲醛经纬长丝交织机织物作为支撑基布的复合膜,综合性能最好,剥离强度较高,对复合膜的水通量和孔径影响较小,可作为强碱性废水处理用支撑聚四氟乙烯滤膜的支撑基布。

## 参考文献:

- [1] 王湛编. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 7-9.
- [2] 张建松, 吴克宏, 冉琳, 等. 动态膜支撑体及涂膜材料[J]. 化学工程师, 2010(1): 31-33.
- [3] 洪俊明, 尹娟, 卢芳芳. 膜基材对动态膜生物反应器性能的影响研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 311-314.
- [4] 侯勇, 邢铁玲, 陈国强, 等. 反渗透膜支撑体的制备[J]. 印染助剂, 2011, 28(8): 8-10.
- [5] 杨峰, 周尚寅, 潘奕伊, 等. 海水淡化反渗透膜支撑层的制备与表征[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3): 59-62.
- [6] 赵岳轩, 王乐译, 徐志成, 等. 聚酯内支撑聚偏氟乙烯中空纤维膜的研制[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(1): 79-81.
- [7] 袁兴婕, 马月双, 吴海波, 等. 水刺非织造布和机织布涂层及应用性能研究[J]. 非织造布, 2011, 19(1): 33-37.
- [8] QIU C, SETIAWAN L, WANG R, et al. High performance flat sheet forward osmosis membrane with an NF-like selective layer on a woven fabric embedded substrate[J]. Desalination, 2012, 287(3): 266-270.
- [9] HOU D, DAI G, WANG J, et al. Preparation and characterization of PVDF/non-woven fabric flat-sheet Composite membranes for desalination through direct contact membrane distillation [J]. Separation and Purification Technology, 2012(101): 1-10.
- [10] 蔡璐, 李娜娜, 宋广礼, 等. 增强型织物复合膜的研究进展[J]. 纺织学报, 2013, 34(12): 152-156.
- [11] 蒋铨, 孔维晨. 湿法覆膜制造的纺织纤维表层过滤机织布产品的研制[J]. 辽宁丝绸, 2014(3): 4-5.

## Preparation and Test Analysis of PTFE Membrane Support Fabric

ZHAO Zhiyuan<sup>a</sup>, ZHANG Huapeng<sup>a,b</sup>

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this paper, polyoxymethylene filament and PTFE filament were interwoven as a supporting fabric, and the anti-corrosive vinyl ester resin was used as the adhesive to prepare PTFE membrane support fabric used in strong alkaline waste-water filtration. The effects of weaving density after compounding with PTFE micro-filtration membrane on the pore size, water flux, stiffness and peel strength of PTFE support membranes were investigated. The results show that: with the increase of interweaving density, the pore size and water flux of membrane decreases, and the change in peeling strength is most obvious. The membrane supported with the base fabric of  $22.2 \text{ tex} \times 15.6 \text{ tex}$ ,  $160 \times 140$  picks / 10 cm has the best comprehensive properties.

**Key words:** polyoxymethylene filament; polytetrafluoroethylene filament; woven fabric; support fabric; composite membranes

(责任编辑:唐志荣)