

• 研究简报 •

微胞孔聚四氟乙烯膜*

汤崇正 徐镰祥

汤立聪

(华南理工大学材料科学研究中心 广州 510641) (华南理工大学自动化系)

关键词 空气过滤膜,微孔泡沫-聚四氟乙烯,压力引导相分离,等离子体聚合

一般泡沫制品如聚氨脂等孔径在 1.8—0.15 mm 之间,与此完全不同范畴的是微孔泡沫。1980年 Suh^[1]设想微孔泡沫塑料制品(Microcellular foam plastics)的特征是具有细胞那样尺度,即等于以至远远小于 10μ 的孔径,其每立方厘米体积中含有微孔数目达 10^9 — 10^{15} 。这样它与未发泡本体的对比密度可以减少 20—90%,这些微孔结构有着特殊的物理机械性能;由于界面极大地增大,表面能增加,使微孔泡沫聚苯乙烯的冲击强度比没发泡的本体大五倍,硬度与重量的比值较原没发泡的本体高八倍。这些微孔泡沫塑料制品具有质轻、强度和可靠性高的特点,奇特地(Peculiarly)应用于现代机电、航空、宇航和机车构件。若用它制成薄膜用于流体过滤,可以想像出它极为优异之处是压力降小流量大和强度高。而且,由于具有表面积与体积之比值大大地增加,可以提供相互反应作用的内部面积达 $20\text{ M}^2/\text{g}$,还可以按照我们的设计目标需要巧妙地接上各种功能团,以达到特异的超滤的目的。在材质上几乎各种聚合物都可以,如 PE、PVDF、PMMA、PI、PC、PES 和 PS 等已有报道,而 PTFE 鲜有发表。本文就微孔泡沫聚四氟乙烯(PTFE)膜的研制进行实验性探讨。

用聚四氟乙烯(上海氟材所产品)为原料,加入 MXS 乳液型助剂(M 代表金属,X 为卤素,S 是溶胀剂)。混合捏和后,经低温制成均匀一致的生料层,送入高温(270—370℃,根据生料的 DSC 曲线而定)烧结固化,以溶剂萃取之即成。PTFE 膜以鼓泡法测定其最大孔径数据(见表一),以 Philips 505 型电子显微镜扫描得 SEM 谱图,用 VGESSA-LabII

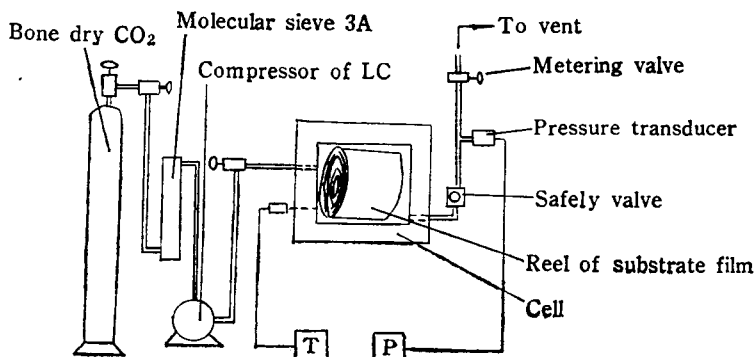


Fig. 1 Schematic of apparatus used for pressure quench experiments

电子能谱仪做 ESCA 谱,以 PERKIN-ELMER DSC-2C 型差示扫描量热计测得其 DSC 曲线。

聚四氟乙烯的熔点 342°C ,熔体特性粘度高达 $10^{10}\text{--}10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$,没有流动性塑胶用挤出法或通常的滚压是不可能成膜的。可将上述原料先押成棒条,再精细滚压成生膜,此时高分子颗粒在微观结构上为非连续态,但烧结后为连续态。(见图 3a3b),此膜转入下面的

PIPS 法致孔。

将膜体放入不锈钢的高压窗池中,(如图 1 所示)。参照生膜料的 DSC 曲线,在 40°C 以下,以 CO_2 增压至 $2 \times 10^7 \text{ Pa}$,试样被超临界状态的 CO_2 溶胀 20min,超临界状态 CO_2 具有特殊的穿透溶胀能力,此时可视为饱和态的了,其后,瞬间将温度至 130°C 达到玻璃化温度 T_g 。立即将池体压力降至常压。随着以 N_2 加压以至 $3 \times 10^7 \text{ Pa}$,瞬间将温度升至 313°C ,保持 8min,卸压骤冷至常温。

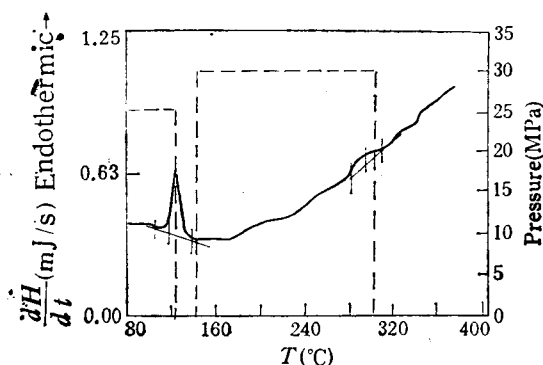


Fig. 2 Schematic diagram of the foam film process

----- Pressure; — Temperature

整个物理过程如图 2 所示。取出膜体测得其表征数据(表 1A 组)此时,从池中取出的是—种无定型微观结构为连续态的多孔膜,其每 cm^3 具有约合 10^{12} 个泡孔。从它的 SEM 谱图(图 3c)可以看到它的孔隙尺度在 $0.22\text{--}30 \mu\text{m}$ 间。

取 A 组的膜体,使用等离子体聚合法于其上复合—层烯烃聚合物,它会很好地修理其孔径,使 PTFE 强固的骨架本体达到流量高孔径小。使用的 plasma 器其真空度 $0.133\text{--}2.66 \times 10^2 \text{ Pa}$,射频为 13.56MHz , $60\text{--}180\text{W}$,使用单体为 $\text{TEF}:\text{C}_2\text{H}_4 = 1:1$ (Various),开始时装置真空度为 $0.133 \times 10^2 \text{ Pa}$,随着气流调节地加入,真空度控制于上述范围。所得修整后的膜的 SEM 谱图(见图 3d),其表征数据见表 1B 组。复合层的厚度约 $30\text{--}50\text{nm}$ 。

Tab. 1 Characteristic of the foam film and membranes

Group	No. of Sample	Thickness (μm)	Flow rate	Pressure in bubbling (MPa)	Max. Pore size (μm)	Aver. pore size (μm)	Porosity (%)
			10^{-21} ($\text{cm}^3 \cdot \text{min} \cdot \text{Pa}$)				
A	F-1	96	12.5	0.023	2.65	0.537	82
	F-2	95	11.5	0.025	2.53	0.485	
	F-3	108	13.5	0.022	2.65	0.591	
	M-1	97	2.2	0.14	0.10	0.048	
B	M-2	96	2.1	0.18	0.15	0.076	72
	M-3	108	2.3	0.21	0.17	0.082	

1897 年, Hanny 和 Hogarth 首次发现超临界相。 CO_2 的临界点是温度 $T_c = 31.06^{\circ}\text{C}$, 压力 $P_c = 7.28 \times 10^6 \text{ Pa}$, 在温度高于此点, 压力增加达 $2 \times 10^7 \text{ Pa}$, 便进入超临界

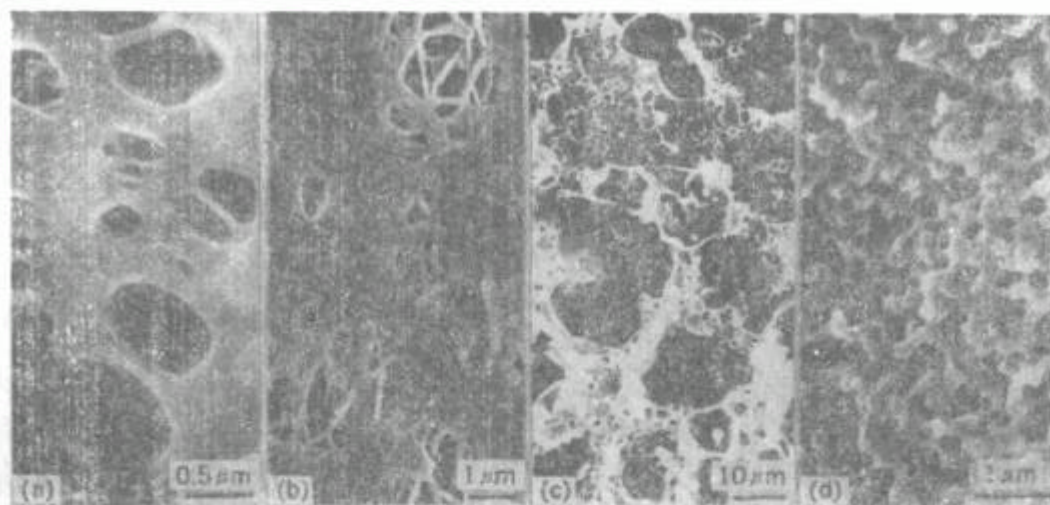


Fig. 3 The SEM photograph of foam films and membranes

(a) Sintered foam film with 20% MXS auxiliary; (b) Sintered foam film with 40% MXS auxiliary; (c) After PIPS, foam film in group A; (d) Porous membrane in group D

相。超临界相的 CO_2 具有近乎溶剂的性质,而仍保留像气体那样的粘度。由于超临界相 CO_2 处于气化的两可状况(Ambient Condition),此时兼有气体扩散性及流体密度 $0.46\text{g}/\text{cm}^3$ 。

聚四氟乙烯的氟碳体中,氟原子的负电性远比氢强,而氟原子间的斥力使得其碳—碳键距 ($\text{C}-\text{C} = 0.13\text{ nm}$) 比碳氢结构的 ($\text{C}-\text{C} = 0.134\text{ nm}$) 为短从而保护了主碳链不易受攻击。由于来自没有成价键的原子对(如不同的 CF_2 基团间的 $\text{F}-\text{F}$ 相互作用)和 $\text{C}-\text{F}$ 键间的偶极—偶极相互作用而产生的内扭力(Intrinsic torsional force),非常有趣地使得 PTFE 具有不同螺旋构型(13₁, 13₂, 15₂)并有良好侧序及轴序,其结晶对称 D_2 或 D_3 ,它的晶体有单斜、三斜、六方晶系和无定型结构。由分子链束缠绕成条带,再多片条带折叠成单晶,若干单晶构成晶粒^[2]。当溶胀剂的小分子钻进高分子链束间,晶格中部分片段和溶剂通过第二结合力(secondary binding force 如配位、氢键)连接起来,此时不再是折叠的了,而其它部分仍是晶粒状。两者之间的比例随溶剂的参数而定。

当溶剂饱和后,在高温下瞬间减压导致溶剂骤然膨胀蒸发,这种骤然变化形成孔的过程,近日流行使用成核速率与泡孔生成的动力学结合的数学模式^[3]来描述之,均匀的成核速度方程式如下:

$$N_s^0 = C_0 f_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_h}{KT}\right)$$

其中, N_s^0 为每 cm^3 每秒生成的胞核数, C_0 是气体在溶胀了的聚合物的浓度(每 cm^3 分子数表之), f_0 为气体分子的频率因子,其参数为 $10^{-5}/\text{s}$, K 是 Boltzman 常数, T 为绝对温度, ΔG_h 为均核能垒,它随着胞孔介面的表面能和骤降压力而异。高分子线团熔成连续相后,随着膜体骤降至常温,急剧冷却的结果增加了无定型结构达 70%^[4]。

制造微孔聚合物制件的方法是基于:(1)让聚合物溶液的均匀体系,失去热力学平衡瞬间分成为两相系统,即一个固体(聚合物富)相和一个液体(聚合物贫)相。(2)温度骤

变,当溶剂移去时聚合物的高分子线团遭到强大的表面力变异而产生结构粗犷,例如温度引导相分离 (thermally induced phase separation) 法。(3)热力学去稳定法,在高压下

以超临界溶剂使聚合体饱和后;继而溶剂瞬间膨胀蒸发造成亿万个 (10^{12}) 微孔^[5]。通常使用的水面扩展法是应用机理(1),本文使用的压力引导相分离法则应用机理(2)和(3)。

原膜体在 plasma 处理前后的 C_{1s} 心层能谱如图 4 所示,原膜体出现两个峰于 284.6 和 289.3eV 相对面积为 19673,12492,它分别为脂族碳 C—C, C=O 的 C_{1s} ,表示原膜体中有少量氧化,到了 plasma 处理后由于乙烯还原沉积,转变为一个峰 284.6 eV 相对面积为 48676,成为较密致的结构。

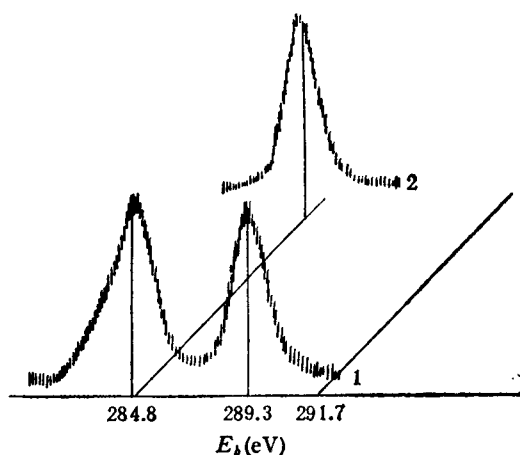


Fig. 4 C_{1s} Core level spectra of foam film substrate (1) and deposited membrane with ethylene (2)

本文通过溶胀烧结和压力引导相分离法制备了具有强固的氟碳体膜架的微孔泡沫 PTFE 膜,以 plasma 复合上一层烯烃聚合物,它按接枝聚合于本体膜的表面上,使其孔径调校到预析的尺度,可以获得阻力小负荷大的过滤膜,其流量为 $2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{Pa}$,平均孔径在 $0.1-0.05 \mu$,它表征了较理想的特性。

参 考 文 献

- [1] Martini J M, Walaman F. *Suh NPUP Pat*, 4473665
- [2] Forrest J Rahl, Michael A Evareo, Rolert J Fredericks, et al, *Journal of Polymer Science part A-2* 1972, 10:1337
- [3] Colton J S, Suh N P. *Polymer Eng and Sci*, 1987 27(7):483
- [4] Tang Chongzheng. *Proc SPIE-INT Soc Opt Eng*, 1991, 1519 *Int Conf Thin Film Phys & Appl* 1991, Pt-2842
- [5] Colt J, Suh N P. *Advance Manufacturing Processes*, 1986 1(3):314

THE MICROCELLULAR POLYTETRAFLUOROETHYLENE POROUS MEMBRANES

TANG Chongzheng, XU Lianxiang, TANG Licong

(*Materials Science Research Centre, South China University of Technology, Guangzhou 510641*)

Abstract According to mechanism of pore formation, micro—and ultramicro-cellular polytetrafluoroethylene porous membranes were prepared with classical dispersion, gelation and pressure-induced phase separation method, and characterized by scanning electron microscope, electron spectroscopy for chemical analysis, differential scanning calorimeter and bubbling method. The results show that the membranes through pressure-induced phase separation and plasma polymerization with ethylene are easy to control and have good characteristics.

Key words Air filter, Microcellular PTFE foam film, Pressure-induced phase separation, Plasma polymerization