

# Al(OH)<sub>3</sub> 胶体对 PTFE 微孔膜表面改性的影响

董瑞, 肖凯军

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 通过 AlCl<sub>3</sub> 水解获得的 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体, 利用 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体对聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜进行亲水改性。探讨了吸附剂用量、氨水用量、浸渍温度、浸渍时间和分散剂聚合度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响, 采用超声振荡处理来考察微孔膜吸附的稳定性, 通过接触角、FTIR 和 SEM 对 PTFE 微孔膜的亲水性、化学成分和显微结构进行分析。实验结果表明: 浸渍温度 20℃, 浸渍时间 20h, 吸附剂(AlCl<sub>3</sub>, 1 mol/L)用量 45 mL, 氨水用量(wt%=25%) 86 mL, 分散剂(PEG, 3 g)聚合度 2000 时, PTFE 微孔膜的吸附量达到最大值 211.53 mg/g; 在温度 20℃下, 超声处理 1h 后, 吸附量趋于稳定, 表明 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体能够稳定地吸附在微孔膜上, PTFE 微孔膜的接触角从 137.42° 下降到 105.29°。

**关键字:** Al(OH)<sub>3</sub> 胶体; PTFE 微孔膜; 亲水改性

**文章篇号:** 1673-9078(2013)2-236-241

## Surface Modification of PTFE Micro-porous Membrane by Al(OH)<sub>3</sub> Gel

DONG Rui, XIAO Kai-jun

(College of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Chemical adsorption was used to improve the hydrophilic of PTFE micro-porous membrane in this paper. Al(OH)<sub>3</sub> gel was produced by AlCl<sub>3</sub> solution to improve the surface properties of PTFE micro-porous membrane. The effects of impregnation temperature, impregnation time, amount of adsorbent, amount of NH<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O and polymerization degree of dispersing agents on the adsorption of PTFE micro-porous membrane were investigated. Ultrasonic oscillation was used to measure the stability of PTFE adsorption. The properties of modified membrane were investigated by means of contact angle, FTIR and SEM. The results showed that the adsorptive value of PTFE micro-porous membrane achieved a maximum (211.53 mg/g) when impregnation temperature and time was 20℃ and 20h respectively, AlCl<sub>3</sub>(1 mol/L) solution was 45 ml and NH<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O(wt%=25%) was 86 ml. The adsorption reached equilibrium after the ultrasonic oscillating was treated for 1h at pH 7 and 20℃, and contact angle of PTFE membrane decreased from 137.42° to 105.29°.

**Key words:** Al(OH)<sub>3</sub> gel; PTFE micro-porous membrane; surface modification

聚四氟乙烯(PTFE)微孔膜是一种白色膜材料, 具有优良的化学稳定性, 能耐热、耐化学腐蚀, 同时, 还具有优良的电绝缘性、低的表面张力和摩擦系数、不燃性、耐大气老化性和高低温适应性能, 并且具有较高的力学性能, 正因为 PTFE 微孔膜具有这些优异性能, 其被广泛应用于现代工业中<sup>[1]</sup>。但 PTFE 分子中无极性基团、表面张力低、亲水性和粘合性极差<sup>[2]</sup>, 也导致其应用范围受到一定程度的限制。目前国内外对 PTFE 微孔膜的表面改性的研究主要集中于寻找适当的方法在一定程度上改善其亲水性并且能保持持

收稿日期: 2012-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176092); “十二五”国家科技支撑计划课题(2011BAE16B04); 广东省产学研项目(2010B090400512和粤财教[2011]363号)

作者简介: 董瑞, 男, 硕士。研究方向: 膜材料制备及应用技术

通讯作者: 肖凯军, 男, 教授, 博导, 研究方向: 膜材料的制备和食品加工保藏技术

久, 相关的研究方法主要包括以下几种: 钠-萘溶液化学处理法、高温熔融法、辐射接枝法、等离子体电解还原法和激光处理法等<sup>[3-4]</sup>。这些方法都能够在一定程度上提高 PTFE 微孔膜的黏结性和湿润性, 增加表面能, 但化学处理法和辐射接枝法容易导致材料本身结构的改变<sup>[5]</sup>; 等离子体处理处理成本高且处理后粘结强度不够大<sup>[6]</sup>; 高温处理法在高温烧结时会导致 PTFE 释放有毒物质且难保持 PTFE 膜形状<sup>[7]</sup>; 物理方法改性后膜表面的亲水稳定性较差, 接触角易随时间的延长而回升<sup>[8]</sup>。

鉴于此, 采用 AlCl<sub>3</sub> 化学凝聚法对 PTFE 微孔膜进行亲水改性, 在 PTFE 微孔膜表面上引入亲水性基团, 并考察了浸渍温度、浸渍时间、吸附剂用量、氨水用量和分散剂聚合度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。在此基础上, 又去分析了 pH、超声振荡温度和超声振荡时间对 PTFE 微孔膜吸附稳定性的影响, 采用 FTIR、SEM、水通量和接触角来分析改性前后 PTFE

微孔膜结构、表面形态和性能的变化,为制备亲水性 PTFE 微孔膜提供理论支持和新途径。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及设备

M-532 聚四氟乙烯 (PTFE) 分散树脂,日本大金公司; YYJ1250 双棍压延机,德国 Brabender 公司; 30/25D 双螺杆挤出机,德国 Brabender 公司; DDV-III EA 万能力学实验机,德国 Brabender 公司; CL-45A 拉伸机,德国 Brabender 公司), GDW-500 高温试验箱 (德国 Brabender 公司), Spectrum Two 红外光谱分析仪 (美国 PerkinElmer 公司; SU8020 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司; HJ33-EasyDrop 液滴形状分析仪,北京中西化玻仪器有限公司; 挤出模具,自制; 水通量测试模具,自制。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 PTFE 微孔膜的制备

实验工艺流程见图 1<sup>[9]</sup>;自制 PTFE 微孔膜的主要性能见表 1。



图 1 PTFE 微孔膜制备的工艺流程

Fig.1 The process of PTFE micro-porous membrane

表 1 自制 PTFE 微孔膜的主要性能

Table 1 Main characteristics of PTFE micro-porous membrane

透湿量 (g/m <sup>2</sup> ·24h)	透气量 (mL/cm <sup>2</sup> ·s)	耐水压 (mH <sub>2</sub> O)	厚度 (μm)	平均孔 径/μm	微孔面 积百分数
6236	0.19	35	50	0.302	82.80%

#### 1.2.2 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的制备

准确称取 13.35 g AlCl<sub>3</sub> 固体,加入 100 mL 去离子水,配置成浓度为 1 mol/L 的 AlCl<sub>3</sub> 溶液,放入容量瓶中保存;

分别量取一定量的 AlCl<sub>3</sub> 溶液,用去离子水稀释至 100 mL,再用磁力搅拌器加热搅拌 2 h,水温恒定 80 °C,获得不同浓度的 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体溶液。

#### 1.2.3 吸附 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的 PTFE 微孔膜的制备

先将 PTFE 微孔膜浸入丙酮,然后再浸渍在 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体溶液中,取出后用去离子水冲洗表面,之后真空干燥。考察浸渍时间、浸渍温度、吸附剂用量、氨水用量和分散剂聚合度等反应条件对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。

#### 1.2.4 PTFE 微孔膜吸附 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的稳定性研究

采用超声振荡处理,考察不同的 pH、超声振荡时间和超声振荡温度对 PTFE 微孔膜吸附量变化的影响。

#### 1.2.5 测试表征<sup>[10]</sup>

##### 1.2.5.1 吸附量测定:

采用 TG335 电子天平,上海精科仪器有限公司;分析 PTFE 微孔膜的吸附量,读数精度 0.1 mg;吸附量定义为:吸附达到平衡后,单位质量的 PTFE 微孔膜所吸附的吸附质的量,单位 mg/g,计算公式如下:

$$Q=(M_2-M_1)/M_1$$

式中, M<sub>1</sub> 为初始 PTFE 微孔膜的质量, mg; M<sub>2</sub> 为吸附后 PTFE 微孔膜的质量, g。

##### 1.2.5.2 红外分析 (FTIR):

采用 Spectrum Two 傅里叶红外光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司)对自制 PTFE 微孔膜、添加 PEG2000 的 AlCl<sub>3</sub> 水解产物以及改性后的 PTFE 微孔膜进行分析,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次,扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

##### 1.2.5.3 扫描电镜观察 (SEM)

采用日本产 SEM (Hitachi SU8020),膜试样用 Pt 或 Au 作表面涂层喷射,置于可升降和旋转的样品台上。倾角 15°,在 20 kV 的加速电压下进行扫描。以一定的倍数 (2000 和 5000 倍)从荧光屏上观察膜表面形态的图像,并照相。

##### 1.2.5.4 接触角分析:

采用 HJ33-EasyDrop (北京中西化玻仪器有限公司)接触角测试仪在初始 PTFE 微孔膜及吸附改性后的 PTFE 微孔膜上 4 个不同的位置测定接触角 θ 值,取 4 个不同的 θ 值的平均值作为一次测定数据,测量误差在 ±1° (低 θ 值时)至 ±3° (高 θ 值时)。测定所用的水为超纯去离子水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附条件对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

#### 2.1.1 吸附剂用量对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

恒定浸渍时间 16 h,浸渍温度 20 °C,分散剂 (PEG 2000) 3 g,考察吸附剂 AlCl<sub>3</sub> 用量 (初始浓度 1 mol/L) 对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。由图 2 可知,随着 AlCl<sub>3</sub> 用量的增加,PTFE 微孔膜的吸附量逐渐增大,当 AlCl<sub>3</sub> 用量达到 45 mL 的时候吸附量达到最大值,之后又随着 AlCl<sub>3</sub> 用量的增加而减小。这是因为根据 AlCl<sub>3</sub> 的水解反应式: Al<sup>3+</sup>+3H<sub>2</sub>O ⇌ Al(OH)<sub>3</sub>+3H<sup>+</sup>,随着 Al<sup>3+</sup>浓度的增加,Al(OH)<sub>3</sub> 胶体浓度也随之增加,有利于 PTFE 微孔膜的吸附;但若进一步提高 Al<sup>3+</sup>浓度,较大的 Al(OH)<sub>3</sub> 浓度会导致胶体粒子相互碰撞更加频繁,进

而致使胶体粒子聚集沉降,不利于 PTFE 微孔膜的吸附。

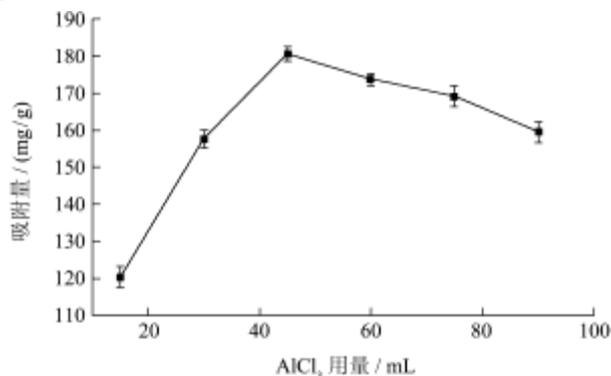


图2 AlCl<sub>3</sub>用量对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.2 Effect of dosage of AlCl<sub>3</sub> on PTFE micro-porous membrane adsorption

### 2.1.2 氨水用量对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

恒定浸渍温度 20 °C, AlCl<sub>3</sub> 溶液(1 mol/L)45 mL, 分散剂(PEG 2000) 3 g, 浸渍时间 16 h, 考察氨水 (wt% = 25%) 用量对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。如图 3 所示, 氨水的加入可以促使 Al(OH)<sub>3</sub> 的浓度进一步提升, 从而利于吸附量的增加, 当滴加 86 mL 氨水时, PTFE 微孔膜的吸附量达到最大。这是因为氨水的加入有利于 Al<sup>3+</sup>水解反应的进行, 但较高的氨水浓度会导致吸附量的减少, 原因在于 Al(OH)<sub>3</sub> 是两性的, 一定条件下会与碱反应生成 NaAlO<sub>2</sub>, 从而导致生成的 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的数量减少。

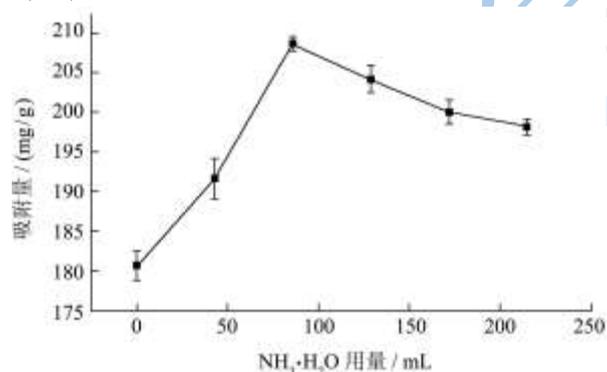


图3 氨水用量对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.3 Effect of dosage of NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O on PTFE micro-porous membrane adsorption

### 2.1.3 浸渍温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

恒定浸渍时间 16 h, AlCl<sub>3</sub> 溶液(1 mol/L) 45 mL, 分散剂(PEG 2000) 3 g, 氨水 (wt% =25%) 86 mL, 考察浸渍温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。浸渍温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响如图 4 所示, 可知浸渍温度超过 20 °C后吸附量显著下降, 这是因为温度较低时, Al(OH)<sub>3</sub> 胶体溶解度较小, 胶体粒子之间的碰撞加剧, 易相互聚集沉淀, 进而影响到其在 PTFE 微

孔膜表面的吸附; 而温度过高时, Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的溶解度增大, 其与水分子的结合力增强, 进而导致其从水溶液中析出转移到 PTFE 微孔膜上的能力减弱, 也会影响到 PTFE 微孔膜表面的吸附。由图 4 可知, 浸渍最佳温度为 20 °C。

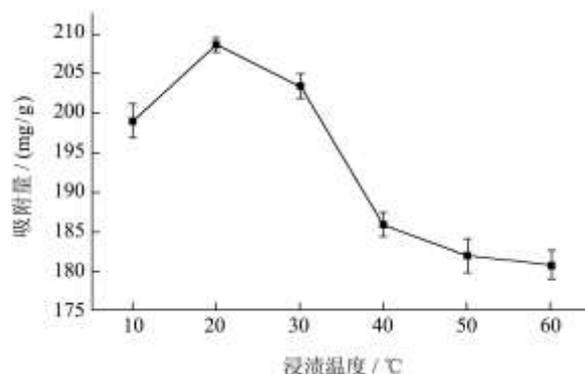


图4 浸渍温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.4 Effect of impregnation temperature on PTFE micro-porous membrane adsorption

### 2.1.4 浸渍时间对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

恒定浸渍温度 20 °C, AlCl<sub>3</sub> 溶液(1 mol/L)45 mL, 分散剂(PEG 2000) 3 g, 氨水 (wt%=25%) 86 mL, 考察浸渍时间对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。由图 5 可见, 吸附量随着时间的增加而增加, 20 h 后吸附量趋于稳定, 最大吸附量接近 211.53 mg/g。因为 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体粒子在 PTFE 微孔膜微孔中扩散缓慢, 此外, PTFE 微孔膜疏水性较强, 不利于 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体在其表面的吸附, 因此胶体粒子牢固吸附于膜表面需要较长时间。

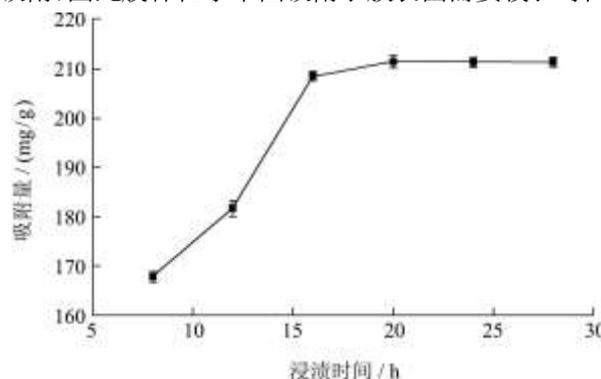


图5 浸渍时间对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.5 Effect of impregnation time on PTFE micro-porous membrane adsorption

### 2.1.5 分散剂 (PEG) 聚合度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

恒定浸渍温度 20 °C, 浸渍时间 20 h, AlCl<sub>3</sub> 溶液(1 mol/L) 45 mL, 氨水 (wt%=25%) 86 mL, 考察分散剂聚合度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。由图 6 可知, 聚乙二醇的聚合度对 PTFE 微孔膜的吸附量有重要影响。原因在于根据聚乙二醇 (PEG) 的分子式:

OH-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, PEG 含有两种亲水基: 羟基和醚键, 水溶性好, 羟基易于 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体粒子表面建立较强的氢键, 而醚键也易与含氧的胶粒表面产生同名离子亲和作用。这些都会致使 PEG 较易吸附于胶粒表面形成空间位阻效应, 再加上胶体粒子之间的静电斥力, 可以有效地抑制胶体粒子的团聚。但聚合度较大时 PEG 分子体积也较大, PEG 分子间容易绞合, 使胶体在水中的运动困难, 也较难在 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体粒子表面形成空间位阻效应, 胶体团聚现象加剧。本实验中 PEG 2000 的分散效果最好, 与此对应的是 PTFE 微孔膜吸附 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的量最大。

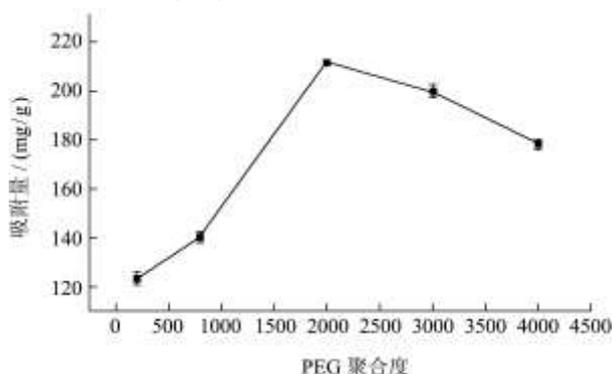


图 6 PEG 聚合度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.6 Effect of polymerization degree of PEG on PTFE micro-porous membrane adsorption

## 2.2 PTFE 微孔膜吸附 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的稳定性研究

### 2.2.1 超声振荡处理 pH 及处理温度对 PTFE 微孔膜吸附稳定性的影响

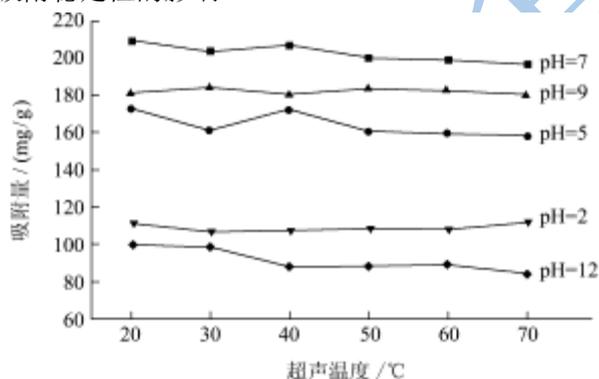


图 7 超声振荡处理 pH 及处理温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.7 Effect of pH and temperature of ultrasonic oscillating on PTFE micro-porous membrane adsorption

如图 7 所示, 控制超声时间 1 h, 研究超声振荡处理 pH 及超声振荡处理温度对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。由该图可知, 在一定的 pH 条件下, 随着温度的上升, 吸附量没有明显的变化, 表明温度变化对 PTFE 微孔膜吸附 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体的稳定性影响不大。同时, 在 pH 5、pH 9 条件下, PTFE 微孔膜的吸附量相对于中性条件下略有下降, 而 pH=2、pH=12 条件

下, 吸附量相对于中性条件下下降更多, 表明强酸或强碱性条件对 PTFE 微孔膜吸附量的影响较大, 这是因为 Al(OH)<sub>3</sub> 显两性, 可溶于强酸或强碱。

### 2.2.2 超声振荡处理 pH 及处理时间对 PTFE 微孔膜吸附稳定性的影响

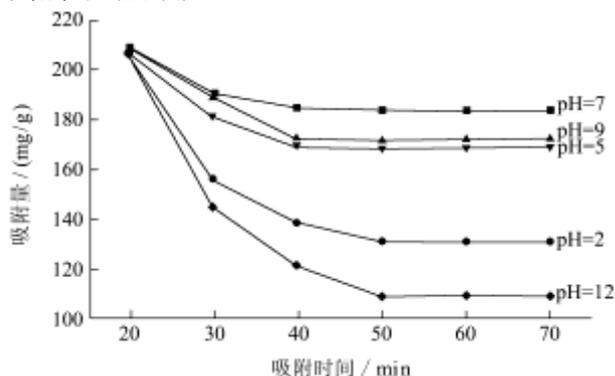


图 8 超声振荡处理 pH 及处理时间对 PTFE 微孔膜吸附量的影响

Fig.8 Effect of pH and time of ultrasonic oscillating on PTFE micro-porous membrane adsorption

如图 8 所示, 控制超声温度 30 °C, 研究超声振荡处理 pH 及超声振荡处理时间对 PTFE 微孔膜吸附量的影响。由该图可知, 超声振荡处理 50 min 之后, 吸附量趋于稳定, 说明 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体能够稳定地吸附在 PTFE 微孔膜表面。原因在于 Al<sup>3+</sup>、OH<sup>-</sup> 与 PTFE 微孔膜有一定的亲和力, 此外, Al(OH)<sub>3</sub> 胶体粒子可以在微孔膜的微孔内吸附沉积, 而胶体粒子可以通过氧桥或羟桥相互连接, 进而利于其稳定吸附于 PTFE 微孔膜表面。

## 2.3 经 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体改性的 PTFE 微孔膜的结构和性能的研究

### 2.3.1 FTIR 分析

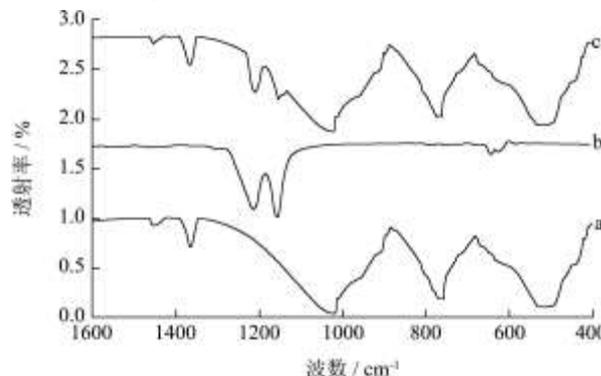


图 9 样品的红外光谱图

Fig.9 FTIR analysis of samples

注: a-添加 PEG 2000 的 Al(OH)<sub>3</sub>; b-PTFE 微孔膜; c-添加 PEG 2000 的 Al(OH)<sub>3</sub> 改性后的 PTFE 微孔膜。

分别将制备的添加 PEG2000 的 Al(OH)<sub>3</sub> 胶体、PTFE 微孔膜及用添加 PEG 2000 的 Al(OH)<sub>3</sub> 改性后的 PTFE 微孔膜作红外光谱测试, 其光谱如图 9 所示。

由图可知,曲线 a 为添加 PEG2000 的  $Al(OH)_3$  胶体的红外光谱,峰  $1455\text{ cm}^{-1}$  为  $-CH_2-$  的弯曲振动吸收峰,其出现说明加入 PEG 对  $Al(OH)_3$  的吸附,峰  $1375\text{ cm}^{-1}$  是  $-OH$  的面内弯曲振动峰;峰  $1015\text{ cm}^{-1}$ 、峰  $770\text{ cm}^{-1}$  和峰  $528\text{ cm}^{-1}$  分别是  $Al-O-Al$  的弯曲振动峰、反对称弯曲振动峰和伸缩振动峰。曲线 b 为自制 PTFE 微孔膜的红外光谱,峰  $1205\text{ cm}^{-1}$  和峰  $1151\text{ cm}^{-1}$  是 PTFE 中  $C-F$  的伸缩振动吸收峰。曲线 c 为改性后的 PTFE 微孔膜的红外光谱,其在  $1455$ 、 $1375$ 、 $1015$ 、 $770$ 、 $528$ 、 $1205$ 、 $1151\text{ cm}^{-1}$  处均有吸收峰,说明改性后的 PTFE 微孔膜中并没有新的基团生成。由以上分析可知,添加 PEG2000 的  $Al(OH)_3$  胶体与 PTFE 微孔膜的结合仅仅是物理复合的关系,而没有生成新的物质。

### 2.3.2 SEM 观察

从 SEM 图像中可以观察到单向拉伸法制得的 PTFE 微孔膜是由 PTFE 结晶分子聚集的结点和由结晶分子拉伸出的纤维丝构成,交叉的纤维丝形成大小不等的微孔,见图 10。

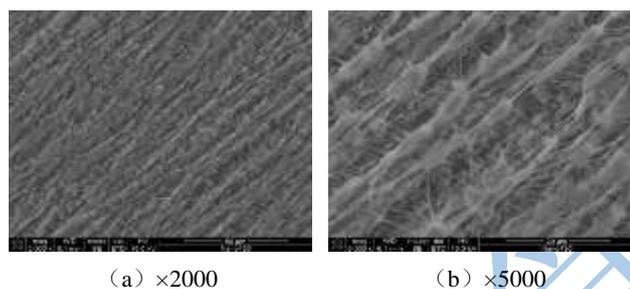


图 10 初始的 PTFE 微孔膜 SEM 图

Fig.10 SEM analysis of initial PTFE micro-porous membrane

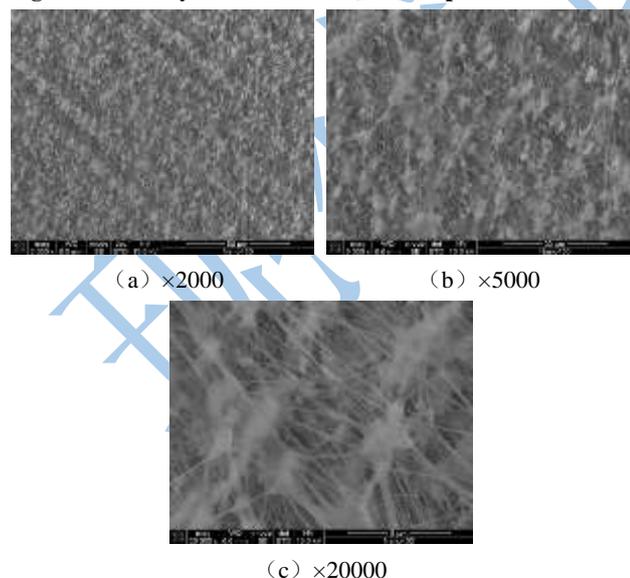


图 11 改性后的 PTFE 微孔膜 SEM 图 (吸附量  $181.83\text{ mg/g}$ )

Fig.11 SEM analysis of modified PTFE micro-porous membrane (adsorption  $181.83\text{ mg/g}$ )

由图 10~12 可知,经  $Al(OH)_3$  改性后的 PTFE 微

孔膜结构发生了一定的变化,相比于初始的 PTFE 微孔膜结构,改性后的 PTFE 微孔膜有明显的附着物覆盖在表面,孔径和微孔数量减少,这是因为  $Al(OH)_3$  胶体吸附在 PTFE 微孔膜表面,对膜材料表面产生刻蚀作用。此外,这种作用随着 PTFE 微孔膜吸附量的增大而越发明显,但改性后的膜仍保留部分孔隙,为水的透过提供了通道。

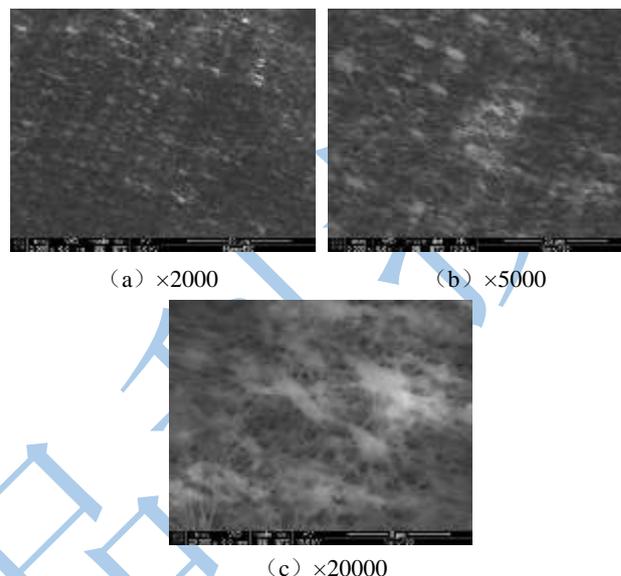


图 12 改性后的 PTFE 微孔膜 SEM 图 (吸附量  $211.53\text{ mg/g}$ )

Fig.12 SEM analysis of modified PTFE micro-porous membrane (adsorption  $211.53\text{ mg/g}$ )

### 2.3.3 水通量分析

PTFE 微孔膜吸附量对其水通量的影响见图 13,由图可知,水通量随着吸附量的增大而增加,从初始的  $0\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  增加到吸附量为  $211.53\text{ mg/g}$  时的  $0.064\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。因为  $Al(OH)_3$  胶体分子可以结合羟基和吸附大量结合水,且这种趋势随着 PTFE 微孔膜吸附量的增大而越发显著。

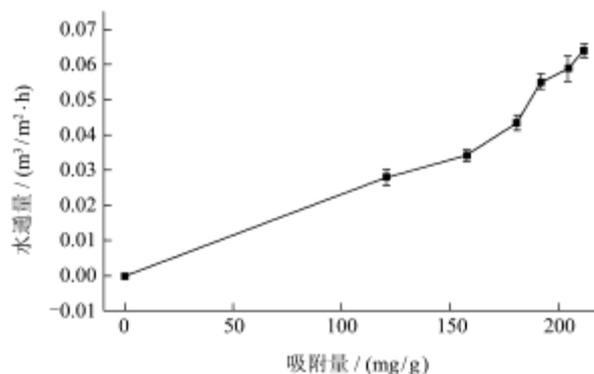


图 13 水通量随吸附量的变化

Fig.13 The variation of water flux in different adsorption

吸附量为  $211.53\text{ mg/g}$  的改性 PTFE 微孔膜的水通量测试结果如图 14。由图可见,随着时间的延长,水通量逐渐减小,40 min 后趋于稳定。从吸附  $Al(OH)_3$

的 PTFE 微孔膜的表面特征来看, 在吸附过程中, 一部分  $\text{Al}(\text{OH})_3$  只是沉积在膜表面, 结合牢度相对较差, 容易在水的冲击作用下脱落, 从而最终导致水通量降低; 而剩余的则是较为牢固的部分, 该部分的形成是由于  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{OH}^-$  与 PTFE 微孔膜之间较强的亲和力以及  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体粒子之间氧桥或羟桥的结合力。

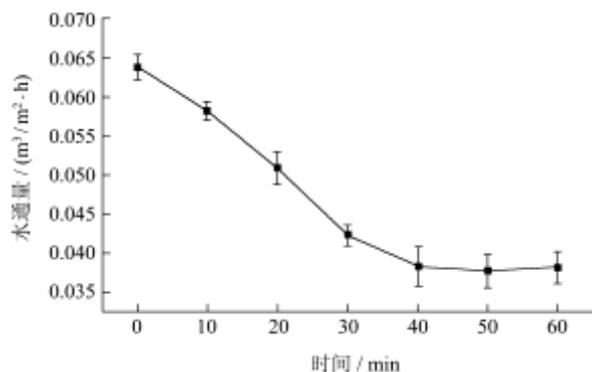


图 14 水通量随时间的变化

Fig.14 The variation of water flux in different time

### 2.3.4 接触角测量

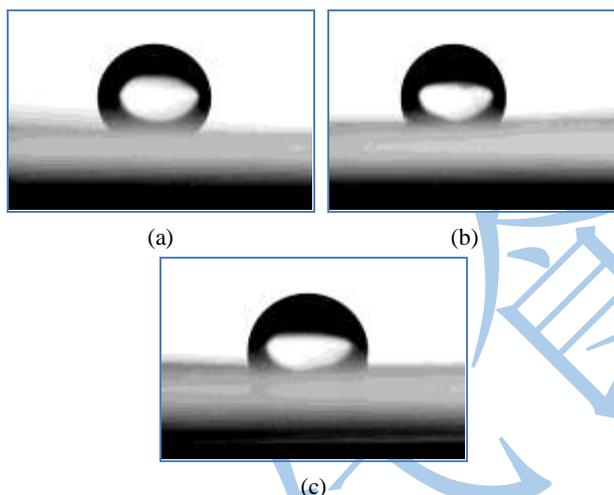


图 15 样品的接触角分析

Fig.15 Contact angel analysis of the samples

注: (a) 原始的 PTFE 微孔膜 (b) 吸附量 181.83 mg/g 的改性 (c) 吸附量 211.53 mg/g 的改性 PTFE。

接触角: 137.42° PTFE 微孔膜接触角: 112.51° 微孔膜接触角: 105.29°。

由图 15 可见, 改性后的 PTFE 微孔膜表面的平均接触角大小从初始的 137.41° 下降到吸附量 181.83 mg/g 时的 112.51°, 且随着吸附量从 181.83 mg/g 增大到 211.53 mg/g, 接触角继续下降至 105.29°。由此可见改性后的 PTFE 微孔膜相对于原始 PTFE 微孔膜亲水性有了很大的改善, 这是因为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  含有大量羟基和结合水, 可显著提升 PTFE 微孔膜的与水的润湿性。

## 3 结论

3.1 利用 PTFE 微孔膜的多孔结构, 采用  $\text{AlCl}_3$  化学凝聚法生成的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体为改性剂, 制备出基本不影响微孔膜本体性能的改性膜, 为 PTFE 微孔膜亲水改性提供基础数据, 为研发具有自主知识产权的亲水 PTFE 微孔膜提供新途径。

3.2 PTFE 微孔膜吸附  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体后, 与水的接触角显著降低, 水通量也明显增大, 膜表面亲水性能得到显著改善。最佳吸附条件为: 浸渍温度: 20 °C, 浸渍时间: 20 h,  $\text{AlCl}_3$  用量 (1 mol/L): 45 mL, 氨水用量 (wt%=25%): 86 mL, 分散剂(PEG, 3 g)聚合度: 2000。

3.3 FTIR 测试结果表明,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体与 PTFE 微孔膜的结合过程中未见有新的基团生成, 属于物理复合; SEM 分析结果表明, PTFE 微孔膜表面吸附  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之后, 虽然微孔数量及孔隙率减小, 但仍保留部分孔隙, 为水的通过提供了通道。

3.4 超声振荡实验表明,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体可以稳定地吸附在 PTFE 微孔膜上, 进而能够保证亲水改性的持久性; 根据 PTFE 微孔膜多孔的结构及  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体的特点, 可知原因在于  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{OH}^-$  与 PTFE 微孔膜之间较强的亲和力以及  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体粒子之间氧桥或羟桥的结合力。

## 参考文献

- [1] 钱知勉. 塑料性能应用手册(修订版)[M]. 上海科学技术文献出版社, 1999
- [2] 罗衍慧, 邓新华, 孙元, 王瑜, 张玲. 功能化聚四氟乙烯微孔膜的研究进展[J]. 中国塑料, 2009; 23(5): 20-25
- [3] 孙海翔, 张林, 陈欢林. 聚四氟乙烯膜的亲水化改性研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(4): 348-349
- [4] 袁海根, 曾金芳, 杨杰. 聚四氟乙烯改性研究进展[J]. 塑料工业, 2005, 33(8): 7-11
- [5] Wang Chen, Chen Jie Rong. Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation [J]. Applied Surface Science, 2007, 235: 4599-4606
- [6] 周武庆, 孙奉姿. 等离子体在 PTFE 表面改性方面的研究[J]. 化学工程师, 2006, 125(2): 25-27
- [7] 徐保国. 聚四氟乙烯表面的活化与粘结[J]. 化学与粘合, 1996(4): 206-208
- [8] 刘先兰, 张文玉. 聚四氟乙烯的改性技术及其在机械工程中的应用[J]. 表面技术, 2002(3): 24
- [9] A Bottino, G Camera-Roda, G Capannelli, et al. The formation of micro-porous Polytetrafluoroethylene membranes by uniaxial stretching [J]. J Membr Sci, 1991, 57: 1-20

- [10] 王庚.膨体聚四氟乙烯(ePTFE)覆料滤膜过滤性能的研究  
[D].北京:北京化工大学博士论文,2005

现代食品科技