

# 扫描电镜用于 PTFE 拉伸微孔膜的形态结构研究

## ——研制中 PTFE 拉伸微孔膜的 SEM 鉴定

张志梁, 陈珊妹\*

(宁波大学理学院 分离膜研究所, 宁波 315211)

**摘要:** 运用扫描电镜 (SEM) 图像研究了聚四氟乙烯 (PTFE) 粉料经过推挤、辊压和拉伸得到的微孔膜的形态结构, 观察到膜是由网状纤维及由它所连接的结点所组成. 单相和双向拉伸显著影响到膜结构的改变, 而未经热处理的拉伸膜的丝状纤维在放置中收缩改变了膜的微孔形态结构, 但在孔径测定中没有显著变化. 认为纤维丝是 PTFE 粉料在推挤和辊压中形成的结点在拉伸中伸展引出的并产生孔隙, 而由于从 SEM 仅能观察到 1 nm 深度的膜表面层, 厚度达数十微米多孔膜的孔径分布应是很错杂的.

**关键词:** 扫描电镜; PTFE 微孔膜; 形态结构

**中图分类号:** TQ028.8      **文献标识码:** A

## SEM Study on the Morphological Structure of PTFE Stretching Porous Membranes

### — SEM Identification for PTFE Stretching Porous Membranes in Preparation

Zhang Ziliang, Chen Shanmei\*

(Institute of Separation Membrane, Ningbo University, Ningbo 315211)

**Abstract** The morphological structures shown in scanning electron microscope (SEM) images were investigated for polytetrafluoro ethylene (PTFE) porous membranes prepared from PTFE fine powder by mechanical processes, including extrusion, rolling and stretching. Fiber net-like structures with fiber-connected nodes could be observed in membranes. The morphology of membranes was significantly changed by stretching with uniaxial and biaxial and also by the fiber shrinkage if the stretched membrane was not treated under high temperatures. It is proposed that nodes are formed by PTFE particles in extrusion and rolling and then bunches of fibers were pulled out of particles in stretching to make porous formed. Since the SEM image shown for membrane surface is just 1 nm in depth, the porous distribution in 10  $\mu\text{m}$ -thick membranes should be very complicated.

**Key words** Scanning electron microscope, Polytetrafluoro ethylene porous membrane, Morphological structure

## 1 引言

扫描电镜工作原理是运用其电子光学系统的电子枪发出电子经加速后作光栅状扫描, 到达样品的

表面, 样品原子的外层电子受激发离开样品形成二次电子被探测器俘获后转化成的信号, 在显像管荧光屏上形成的图像亮点即扫描电镜图像, 图像与样品表面形态有密切的关系, 因此, 通过扫描电镜图像

的观察可识别样品的表面形态结构. 由于二次电子的能量较低对样品无损伤, 且 SEM 图像景深长、富有立体感, 放大倍率范围大, 分辨率较高, 在膜科学研究中常用来直观其表层及断面的形态结构<sup>[1,2]</sup>.

高分子微孔膜是指高分子材料经加工形成含有无数孔径为 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  微孔具有分离作用的膜材料. 经过几十年的研究, 许多高分子如醋酸纤维素 (CA)、醋酸纤维素-三醋酸纤维素 (CA-CTA)、醋酸纤维素-硝酸纤维素 (CA-CN)、聚酰胺 (PA)、聚丙烯腈 (PAN)、聚醚砜 (PES)、聚砜 (PS) 以及聚偏氟乙烯 (PVDF) 等均制成了微孔膜材料, 在医药、化工、食品、电子、汽车等许多工业中作为液体和气体的过滤有广泛的应用价值. 在应用中微孔膜的孔径大小、分布及其形态是考察该膜在分离作用中截留凝胶或粒子的能力和通量大小的决定因素. 从已有的报道中可看到多数高分子微孔膜均可通过相转化法制得, 即由高分子材料和溶剂、致孔剂等配成的铸膜液在挥发过程中聚合物发生凝胶化, 形成带有孔隙结构的微孔膜, 膜表面多呈海绵状<sup>[3-7]</sup>. 国内常采用泡压-滤速法测定孔径的大小、分布和流量<sup>[8,9]</sup>.

聚四氟乙烯 (PTFE) 材料的高化学稳定性和热稳定性, 限制了其用铸膜液法制备微孔膜的可能性, 20 世纪 70 年代, Gore 用机械拉伸法可以制得 PTFE 拉伸微孔膜. 近 20 多年来, 由于原料及拉伸工艺的改进使 PTFE 微孔膜的质量逐年提高, 它优异的化学物理性能在许多高新技术领域中得到应用, 并开始对其形态结构的研究, 因制膜技术的保密而很少有报道<sup>[10-12]</sup>. 本研究以观察生产过程中 PTFE 微孔膜的 SEM 形态结构的变化来了解制造中各工艺过程的影响, 并提出 PTFE 拉伸膜微孔的形成机理.

## 2 实 验

### 2.1 扫描电镜

日本产 SEM (Hitachi S-570), 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  $15^\circ$ , 在 20 kV 的加速电压下进行扫描. 以一定的倍数 (一般  $500 \sim 2 \times 10^4$  倍) 从荧光屏上观察膜表面形态的图像, 并照相.

### 2.2 PTFE 拉伸微孔膜的制备

研究采用的膜试样是自制, 它们是由高结晶度、高分子量的 PTFE 细粉料经推挤、辊压、拉伸等机械操作制成. 拉伸过程又分单向拉伸和双向拉伸, 拉伸后的微孔膜再加热处理作为定型产品.

### 2.3 微孔膜的孔径大小

SEM 图像的膜孔径大小可以从图像照片上印有的标尺刻度直接测量. 最大孔径  $r_{\max}$  和平均孔径  $\bar{r}$  以  $\mu\text{m}$  为单位表示. 国内常用的孔径测定仪是采用泡压-滤速法设计制造, 通过膜试样泡点压力和气流量等实测数据, 按公式计算得到孔径大小, 本研究使用 GTL-D 膜孔径测定仪.

## 3 结果与讨论

### 3.1 孔径的测量与泡压-滤速法测定值的比较

从 SEM 图像可以观察到拉伸法制得的 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 1. 通过图像中微孔大小的直接测量, 对自制的 5 个膜试样和 1 个美国 Gore 公司产品, 分别测得平均孔径  $\bar{r}$  和最大孔径  $r_{\max}$  值与用泡压-滤速法 (GTL-D 测定仪) 的测定值作比较, 见表 1.

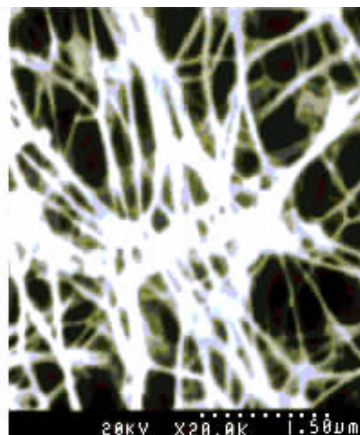


图 1 PTFE 拉伸微孔膜的 SEM 图像

Fig. 1 The SEM image of PTFE stretching porous membranes

表 1 SEM 图像的孔径测量和 GTL-D 孔径测定仪数据比较

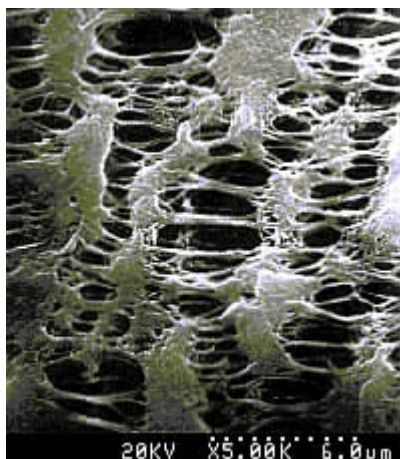
Table 1 The comparison of pore size measurement between the methods of SEM image and GTL-D pore size meter

No.	SEM		GTL-D	
	$\bar{r}/\mu\text{m}$	$r_{\max}/\mu\text{m}$	$\bar{r}/\mu\text{m}$	$r_{\max}/\mu\text{m}$
1	0.3	0.8	0.35	0.77
2	0.3	1.0	0.46	0.90
3	0.6	2.5	0.59	2.27
4	0.3	0.8	0.30	0.68
5	0.3	0.6	0.26	0.68
Gore-Tex	0.3	0.9	0.28	0.50

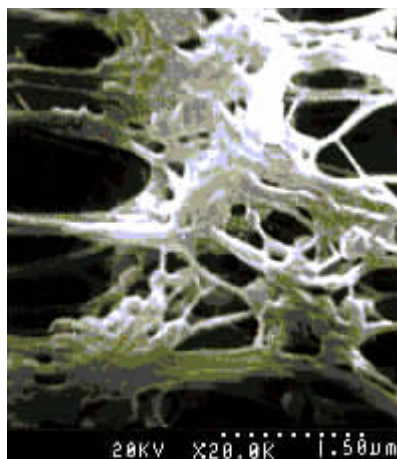
泡压-滤速法的测定是假定膜的微孔是圆筒状,当流体压差增加到一定程度,最大孔先被打开,随后其他小孔径的逐步打开,由此导出的经验公式可以求出  $\bar{r}$  和  $r_{\max}$ . 多年来,以铸膜液的相转化法制得的一些高分子微孔滤膜虽然微孔形状各异与理论假设有一定距离,其测得的数据有误差,但在实际应用中仍有一定使用价值. PTFE 拉伸膜的微孔是以交叉的纤维丝组成的孔隙,又层层重叠而成,形成的微孔不成圆形,为了易于比较,仍以圆形对待,另外 SEM 图像测定的仅是试样中极小范围的局部,孔图像的选择又带有主观性,因此也有误差. 表 1 的数据表明,两种方法的测定尚接近.

### 3.2 单向拉伸和双向拉伸微孔膜的形态结构

PTFE 粉料经过推挤、辊压的膜片在平行于辊压机的方向进行的纵向拉伸得到单向拉伸 PTFE 微孔膜,见图 2. 若继续给以横向的拉伸或者从膜片同时进行纵横向拉伸,制得双向拉伸膜(图 3). 图 2a 的 SEM 图像是由无数小岛状的结点(node)和与拉伸方向平行的纤维丝构成,它们排列整齐,纤维间距均等. 从  $2 \times 10^4$  倍单向拉伸膜图像 2b 可以观察到其结点也是由无数带状纤维堆积而成. 双向拉伸膜则表现出结点纤维丝被纵横向拉伸后形成星状,结点大小显著减小,见图 3a,并从图 3b( $2 \times 10^4$  倍)可以观察到纤维丝的交叉成网状结构. 推测在单向拉伸



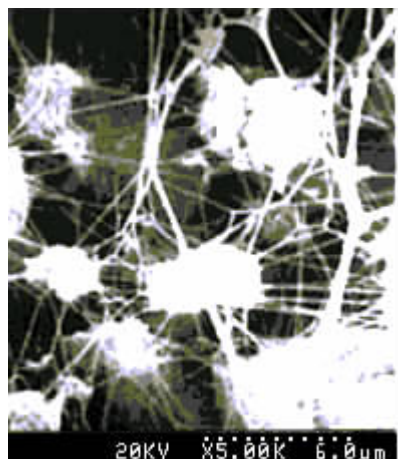
a. 5 k



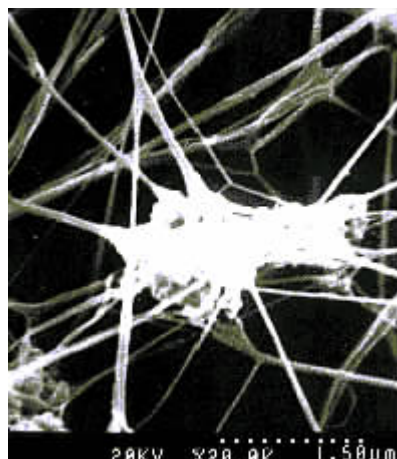
b. 20 k

图 2 单向拉伸 PTFE 微孔膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of uniaxial stretching the PTFE porous membranes



a. 5 k



b. 20 k

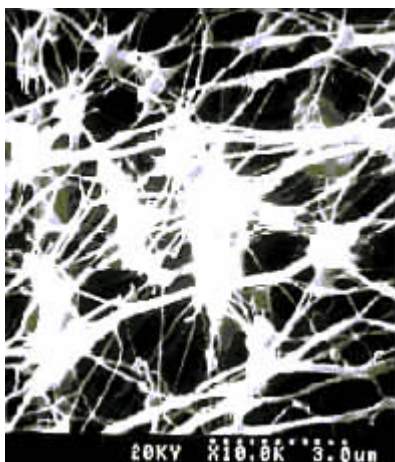
图 3 双向拉伸 PTFE 微孔膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of biaxial stretching the PTFE porous membranes

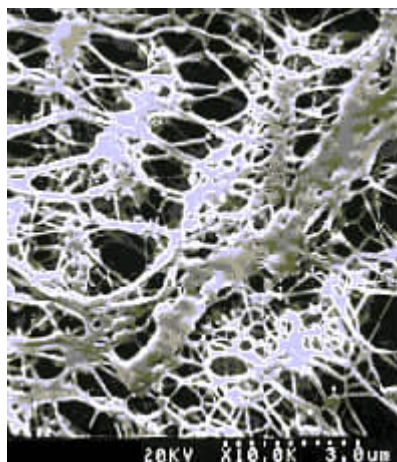
过程中由堆积的 PTFE 结晶分子的部分结点受拉伸作用伸展出平行的纤维丝,而大部分的分子仍以堆积的结点形式存在,单相拉伸膜的这样形态结构表明了其孔隙率和强度都较低。

双向拉伸表明膜受纵横向的拉伸使 PTFE 结晶分子向纵横两方向伸展出丝状纤维,形成交叉形态而结点向多方伸展,犹如星状并互相连接。其孔隙率及强度应有提高。

### 3.3 拉伸后热处理的影响



a. Membrane with heat treatment



b. Membrane without heat treatment

图4 热处理对双向拉伸 PTFE 微孔膜 SEM 图像的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment on images of biaxial stretching PTFE porous membranes

表2 热处理对双向拉伸 PTFE 微孔膜孔径和孔隙率的影响\*

Table 2 Effect of heat treatment on biaxial stretching PTFE porous membranes\*

Stretching membrane	Porosity/%	$r_{\max}/\mu\text{m}$
With heat treatment	82	0.90
Without heat treatment	80	0.84

\* GTL-D measure.

### 3.4 PTFE 拉伸膜的微孔形成机理

从上述图2、图3的SEM图像可以认为,PTFE粉料在经过推挤、辊压后得到的膜片是以重叠的带状PTFE结晶分子所堆积构成,它们在拉伸作用下伸展形成丝状或带状纤维示意图5。未被伸展的结晶分子则以结点形式与纤维相连接,纵横向的双向拉伸使结晶分子按两个方向伸展,形成交叉的纤维网,膜的微孔即其网格的空间。由于SEM仅可以观察到纳米级深度的表面膜层,对于现研制厚度达

对拉伸后制得的微孔膜继续在一定的温度下加热处理称为热定型,这一工艺在实际微孔膜制造中发现对膜的长度收缩有影响,但在孔径测定仪上的测定表明同一批号的拉伸膜热处理和未热处理产品的孔隙率,最大孔径没有显著变化,见表2。但从SEM图像可以观察到两者的微孔结构有很大变化(图4)经热处理的微孔膜图4a保持了其拉伸的网状纤维丝的微孔结构,而未经热处理的微孔膜图4b则纤维丝收缩弯曲改变了微孔形态。

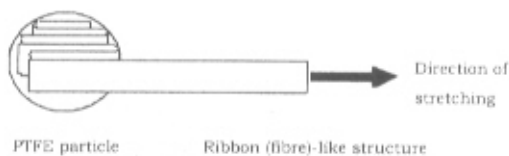


图5 从PTFE粉料拉伸延伸出纤维的示意图

Fig. 5 Schematic representation of fibre stretching from the PTFE particle

10  $\mu\text{m}$  以上的 PTFE 膜,微孔膜的形态相当于万层 SEM 照片的图像重叠所组成,其微孔分布的错杂性是可以想象。

## 4 结论

通过扫描电镜图像对研制中 PTFE 拉伸微孔膜的形态结构研究表明 PTFE 粉料在推挤、辊压的机械工艺下的结点经纵向拉伸,伸展出与拉伸方向平行的丝状纤维留下呈小岛状并由纤维丝相连接的结

点.双向(纵横向)拉伸膜则呈现丝状纤维和星状结点组成的网状形态结构,其孔径可从图像实际测量.未经热处理的拉伸膜的丝状纤维在放置中收缩改变了膜的微孔形态结构,但在孔径测定中没有显著变化.SEM图像的研究为研制PTFE拉伸微孔膜提出了适宜的工艺条件.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Zhu Yi ( 朱宜 ), Wang Yuping ( 汪裕苹 ), Chen Wenxiong ( 陈文雄 ). Formation Treatment and Analysis for the Image of Scanning Electron Microscope ( 扫描电镜图像的形成处理和显微分析 ), Beijing ( 北京 ): Beijing University Press ( 北京大学出版社 ), 1991.
- [ 2 ] Zhao Zhiping ( 赵之平 ), Wang Zhi ( 王志 ), Wang Shichang ( 王世昌 ). *Membrane Science and Technology* ( 膜科学与技术 ), 2001 , **21** ( 6 ) : 34
- [ 3 ] McGinniss V D , Whitmore R S. *J. Membrane Sci.* , 1995 , **98** : 27
- [ 4 ] He Tao ( 何涛 ), Jiang Chengzhang ( 江成璋 ). *Membrane Science and Technology* ( 膜科学与技术 ), 1998 , **18** ( 3 ) : 43
- [ 5 ] Chen Zhongxiang ( 陈忠祥 ), Zhou Meijuan ( 周美娟 ), Xiao Tonghu ( 肖通虎 ), Chen Shanmei ( 陈珊妹 ). *Membrane Science and Technology* ( 膜科学与技术 ), 2001 , **21** ( 6 ) : 21
- [ 6 ] Shi Xiaoyu ( 施孝适 ), Chen Shanmei ( 陈珊妹 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 1995 , **8** : 477
- [ 7 ] Xiao Tonghu ( 肖通虎 ), Ge Junhao ( 葛俊豪 ), Zhou Meijuan ( 周美娟 ), Shi Xiaoyu ( 施孝适 ). *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ), 2001 , **14** : 223
- [ 8 ] Determination of Pore Performance of Microfiltration Membrane ( 微孔滤膜孔性能测定方法 ), Standard for Ocean Part in P. R. China ( 中华人民共和国海洋行业标准 ), HY/T 039 , 1995.
- [ 9 ] Ran Shaofeng ( 冉少锋 ), Zhu Wei ( 祝巍 ), Xu Mao ( 徐懋 ). *Acta Polymerica Sinica* ( 高分子学报 ), 1999 , **15** : 118
- [ 10 ] Gore W L. US Patent 3 953 566 , 1976.
- [ 11 ] Gore WL. US Patent 4 096 227 , 1978.
- [ 12 ] Kurumada Ken-ichi , *et al.* *J. Membrane Sci.* , 1998 , **149** : 52