

膨体聚四氟乙烯微孔滤膜孔结构的扫描电镜图像解析

陈珊妹*

(宁波大学分离膜材料与应用技术重点实验室, 宁波 315211)

摘要: 由拉伸法制得的膨体聚四氟乙烯(e-PTFE)微孔滤膜,其孔结构与其他高分子材质膜截然不同.运用扫描电镜(SEM)图像解析方法描述纤维化的PTFE分子和相互连接的PTFE积聚分子结点,膜的孔性能分别以数字量化的参数: L_F 、 W_F 、 L_N 、 W_N 、 A_N 表示.测试结果与一般微孔滤膜常用泡压-滤速法测定表示孔性能的表现密度和孔隙率有对应关系,说明SEM图像解析可作为表征e-PTFE膜孔结构的方法之一.此外,图像解析还可显示原料PTFE分子量和机械操作中的拉伸比对生产的e-PTFE膜孔结构的影响.

关键词: e-PTFE微孔膜;扫描电镜;图像解析

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A

SEM Image Analysis of Pore Structure of Extending PTFE Membrane

Chen Shanmei*

(Key Laboratory of Separation Membrane and Applied Technology, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract The pore structure of extending PTFE (e-PTFE) membrane by the stretching method is much different from other polymers. The image analysis of Scanning Electron Microscope (SEM) was used to describe the fiberized PTFE molecular and the coagulated PTFE node. The interconnected nodes and fibrils were defined as numerical parameters, L_F , W_F , L_N , W_N and A_N . The results by description of the SEM image analysis were corresponding with the porosity P_r and density P_f in the combination method of bubble-pressure and fluid permeability used in other microporous membranes. The membrane with bigger A_N images of node gave larger P_f and smaller P_r , and membrane with smaller A_N images showed smaller P_f and bigger P_r . However there was no certain relationship with r or r_{max} . It is said that the SEM image analysis can be used as one of the methods to describe the pore performance of e-PTFE membrane. Moreover, the influences of molecular weight of PTFE, and the stretching ratio at mechanical operation on e-PTFE pore structure could also be interpreted by the SEM image analysis. The bigger molecular weight of raw material PTFE, the higher porosity and strength of the membrane would be found. The less stretching ratio, the bigger crystal node and the shorter fibril SEM image were observed.

Keywords e-PTFE microporous membrane, Scanning electron microscope, Image analysis

1 引言

随着膜分离技术各个领域中得到应用,由不同化学结构的有机高分子制成的具有微孔(孔径为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$)的微滤膜相继得到生产.在已商品化的微滤膜产品中,它们的膜材质主要有醋酸纤维素

(CA)、聚酰胺(PA)、聚砜(PS)、尼龙66、聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)以及聚四氟乙烯(PTFE)等,这些高分子材质中,除后三种聚烯烃类用拉伸法制微孔滤膜外大部分的微孔滤膜是通过高分子铸膜液的相转化方法制得,其表面开口的微孔结构以海绵状、孔道以指状孔

* Corresponding author, Email: smchci@nbu.edu.cn Received 12 December 2003; in final form 26 April 2004.

为特征^[1,2]. 这类微孔膜的孔结构一般用膜的孔性能来表征, 如膜的孔径大小、孔径分布、空隙率等, 测定的方法有压汞法、泡压-滤速法和气体吸附-脱附的方法. 以上方法虽属于间接的表征微孔性能的方法, 但其测定结果与实际应用有密切联系, 如泡压-滤速法已作为行业标准以评价圆筒形孔结构的微孔滤膜^[3]. 近年又有用泡压-滤速法测定双轴拉伸聚丙烯微孔滤膜的孔径分布并计算了它的各种平均孔径, 提出了表征孔径分布的量化方法^[4]. 运用扫描电子显微镜 (SEM) 可以对膜表面或截面的孔结构显示图像, 虽然它仅反映了膜一个极其微小的局部结构, 但却是真实表现了微孔滤膜的形态, 且 SEM 图像景深长, 富有立体感可以分辨出小到几个毫米的细节, 是研究高分子微孔滤膜形态结构的好方法, 也有助于改进膜的生产工艺^[5].

PTFE 制品具有耐高温、抗酸碱、耐溶剂性和优良的电绝缘性、生物兼容性等特性, 长期以来在传统工业, 如化工、机械、电子等领域有重要的应用. 而从 20 世纪 70 年代以后开发成功的膨体聚四氟乙烯 (e-PTFE) 微孔膜, 更发展了微孔膜在密封、电子、纺织、医疗、环保等方面的应用范围, 特别是当前一些高科技领域中的应用. e-PTFE 是以 PTFE 粉末为原料经过挤压、压延、拉伸等机械操作使 PTFE 结晶分子从粉状颗粒到纤维状, 并交织成网状、形成表观密度大幅下降孔隙率高的膨体微孔膜. 这种从拉伸法制得的 e-PTFE 微孔膜强度高、透气量大、截留性能好, 是作为微孔过滤的最佳材料, 经试验 e-PTFE 微滤膜的孔性能与选用的 PTFE 原料和制膜工艺有密切关系^[6]. 这些特点是由于 PTFE 结晶分子可纤维化以及膜的制造工艺和形态与其它高分子材料截然不同的缘故, 微孔结构通过 SEM 的图像显示可以直接观察到膜的网状结构形态^[7]. 本工作在使用泡压-滤速法评价测定 e-PTFE 膜孔性能的同时, 试图用 SEM 图像解析的方法用数字量化膜的孔结构, 并探索两种方法测定结果的相关性以指导改进膜的生产工艺.

2 实验

2.1 e-PTFE 微孔滤膜

膜样除小部分来源于美国、日本, 大部分为自制. 所用的原料 PTFE 粉料来源于中国的衢州化学工业公司、泰州梅兰树脂加工有限公司、美国的杜邦、日本的大金、旭硝子等公司. 由于可供选择 PTFE 高分子粉料的分子量、结晶度、密度等性能的差异以

及原料在加工过程中经过挤压成条状, 然后由辊压机压延成膜片, 再经纵向和横向拉伸的多道工序, 其中每一工艺过程的条件改变对最终产品 e-PTFE 微孔滤膜的孔结构有明显的影响, 也就直接影响到表征膜孔性能各项参数的测定结果.

2.2 泡压-滤速法测定 e-PTFE 膜的孔性能

测定的仪器为国家海洋局杭州水处理中心开发的 GTL-D 膜孔径测定仪, 该仪器的设计即根据泡压-滤速法的测定和计算表征孔性能的各项指标参数. 由于 PTFE 高分子材料的疏水性特点, 在测试操作中要有所修改. 本工作中主要测定的参数有: 表观密度 P_f 、空隙率 P_r 、平均孔径 \bar{r} 和最大孔径 r_{\max} , 以此表征 e-PTFE 膜的孔性能.

2.3 扫描电镜观察微孔滤膜的表面结构形态

使用日本产 SEM (Hitachi S-570) 仪. 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 (一般为 $500 \sim 2 \times 10^4$ 倍) 从荧光屏上观察膜表面形态的扫描电镜 (SEM) 图像, 并照相.

2.4 SEM 图像解析微滤膜的孔性能

PTFE 原料经过挤压和压延工艺, 其积聚的 PTFE 分子以纤维状顺着挤压方向排列并堆积形成带状的压延膜片, 当垂直于带状纤维对膜片进行单向拉伸时, PTFE 分子被伸展膨化, 形成的是单向拉伸 PTFE 膨化膜 (e-PTFE)_U. 图 1a 显示了由 PTFE 分子积聚的长岛形的结点 (node) 和由它伸展出的有一定间隔而平行排列的纤维 (fibril), 结点由纤维相互连接, 结点的长轴与拉伸方向垂直, 纤维与拉伸方向平行形成孔穴使 PTFE 膨化并有一定强度. 在 SEM 图像中有量化的标尺, 由此可根据标尺的尺度测量结点的平均长度 L_N 和截面宽 W_N 以及纤维的平均长度 L_F 和宽 W_F . 双向拉伸工艺是使集聚的 PTFE 结晶分子沿纵横双向伸展, 其膨化膜 (e-PTFE)_D 的 SEM 形态结构发生变化, 如图 1b 显示 (e-PTFE)_D 膜的结点明显变小, 纵横交叉伸展的纤维丝导致 (e-PTFE)_D 膜的孔穴增加, 强度提高, 膜的孔径减小而均匀. (e-PTFE)_D 膜微孔结构可用标尺测量结点的 L_N 和 W_N 和纤维丝的 L_F 和 W_F , 并给以平均值数字量化.

3 结果与讨论

3.1 膜孔径测定和 SEM 图像解析结果的比较

为了比较泡压-滤速法与 SEM 图像解析对孔性

能测试数据的相对对应性,图2显示了6种不同孔结构(e-PTFE)_D膜的SEM图像.在表1中列出用两种方法对膜的表征孔结构参数的实测和计算结果.从表1的结果显示SEM图像中结点的面积与泡压-滤

速法测得的 P_f 、 P_r 有一定对应性,结点面积大,其 P_f 大、 P_r 小,结点面积小的 P_f 也小, P_r 就大,同样,纤维的 L_f 与 P_f 、 P_r 也有一定规律,但与 \bar{r} 和 r_{max} 无规律性的关系.

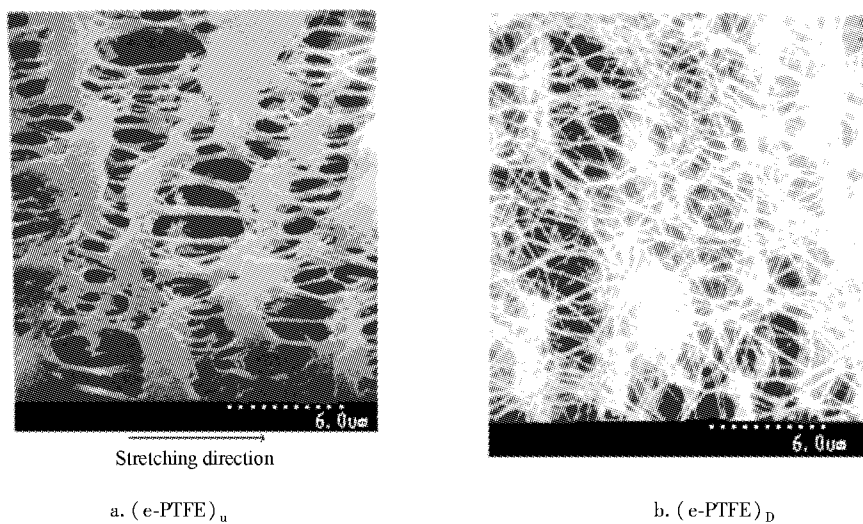


图1 e-PTFE膜的SEM图像
Fig.1 SEM image of e-PTFE membrane

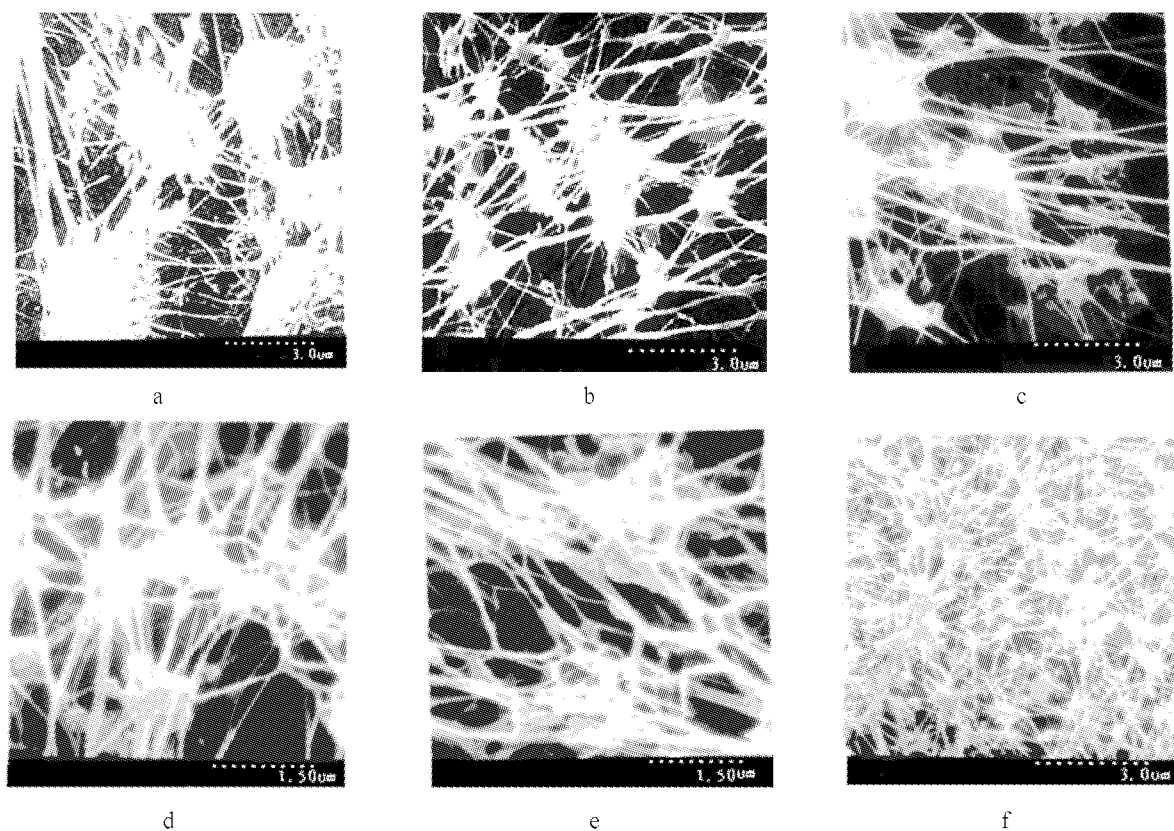


图2 不同孔结构(e-PTFE)_D膜的SEM图像
Fig.2 SEM images of (e-PTFE)_D membranes with different pore structures

表 1 两种方法测定(e-PTFE)_D膜的孔结构参数
Table 1 Parameters of pore structure of (e-PTFE)_D membrane determined by two methods

SEM No.	GTL-D				SEM image analysis				
	$\bar{r}/\mu\text{m}$	$r_{\text{max}}/\mu\text{m}$	P_f	$P_r/\%$	$L_N/\mu\text{m}$	$W_N/\mu\text{m}$	$A_N/\mu\text{m}^2$	$L_f/\mu\text{m}$	$W_f/\mu\text{m}$
2a	0.3	0.5	0.45	78	3	2.4	5.7	3	0.3
2b	0.2	0.9	0.42	80	3	1.8	4.2	3	0.3
2c	0.4	1	0.4	80	2.4	1.8	3.4	4	0.3
2d	0.3	0.8	0.33	85	1.5	1.2	1.4	1.5	0.2
2e	0.3	0.68	0.25	88	1.5	1.2	1.4	1.5	0.15
2f	0.19	0.34	0.22	90	1.8	0.9	1.3	0.6	0.2

A_N is the area of node calculated by $\pi/4 (L_N + W_N)$. W_f is measured by the SEM image of 2×10^4 times.

3.2 从 SEM 图像解析 PTFE 粉料分子量对膨化膜孔结构的影响

由四氟乙烯单体通过乳液聚合得到具有一定聚合度的 PTFE, PTFE 的不同聚合度影响到膜制品的性能,对于要求拉伸得到均匀而一定孔径大小 e-PTFE 膜的原料, PTFE 的平均分子量是很重要的

影响因素.图 3 显示了不同平均分子量 PTFE 在相同温度条件拉伸后微孔膜结构的不同,并从低到高对图像中结点和纤维的量化测量结果列于表 2.由表 2 可见,随分子量的增大,膜结构中结点的长度、宽度和面积都减小,同时纤维的长度减小和宽度的增加均对膜孔性能有利.

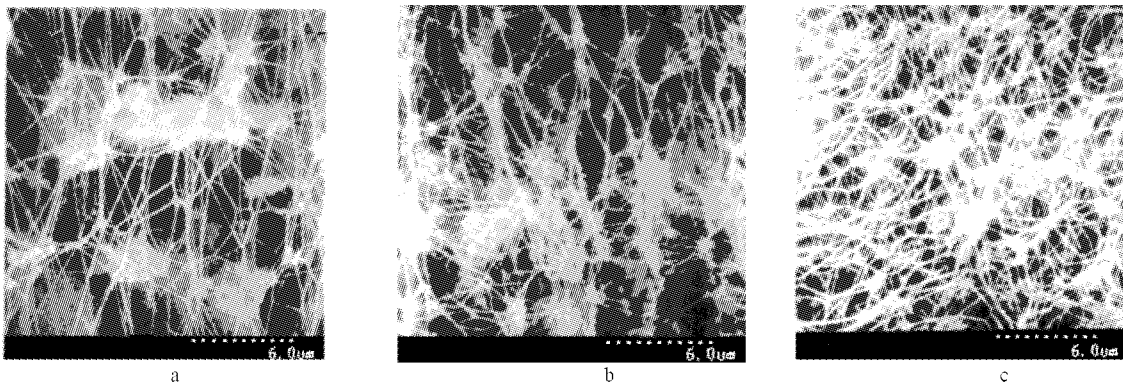


图 3 SEM 图像显示 PTFE 分子量对膜结构的影响

Fig.3 The influence of PTFE molecular weight on the membrane structure showed by the SEM images

表 2 SEM 图像解析 PTFE 分子量对膜结构的影响
Table 2 Influence of PTFE molecular weight on the membrane structure by the SEM image analysis

SEM No.	Molecular weight	Node			Fibril	
		$L_N/\mu\text{m}$	$W_N/\mu\text{m}$	$A_N/\mu\text{m}^2$	$L_f/\mu\text{m}$	$W_f/\mu\text{m}$
3a	1×10^6	6	3	14	8	0.1
3b	5×10^6	4.8	2.4	9	4	0.15
3c	1×10^7	3	1.8	4.2	3	0.2

3.3 从 SEM 图像解析拉伸倍数对(e-PTFE)_U膜孔结构的影响

在制造 e-PTFE 膜的单向拉伸工艺中,膜的初始

长度与拉伸后膜的长度之比称为拉伸倍数,以%表示,倍数的不同影响到孔结构,可以从(e-PTFE)_U膜 SEM 图像中观察到其差异,如图 4 的拉伸 200% 和

拉伸 1000% (e-PTFE)_U膜的 SEM 图像. 从图像测量它们的结点大小和纤维丝的长宽可明显看出其孔结

构的不同, 见表 3 图像解析后的量化数值.

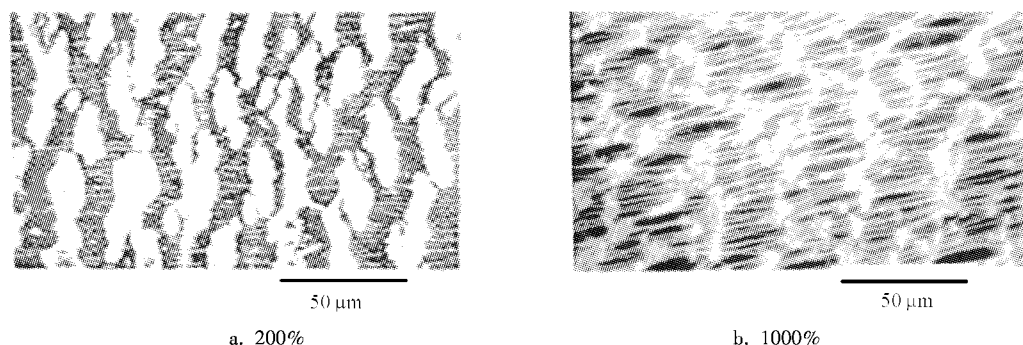


图 4 不同拉伸倍数(e-PTFE)_U膜的 SEM 图像

Fig. 4 SEM image of (e-PTFE)_U membrane with different stretching ratios

表 3 不同拉伸比膜孔结构的 SEM 图像解析
Table 3 SEM image analysis of pore structure with different stretching ratios

SEM No.	Stretching ratio/%	Node			Fibril
		$L_N/\mu\text{m}$	$W_N/\mu\text{m}$	$A_N/\mu\text{m}^2$	$L_f/\mu\text{m}$
4a	200	30	10	236	10
4b	1000	20	6	94	30

拉伸倍数的增加使结点的长度、宽度和面积均明显减小而纤维丝仅有长度的明显增加. 从图像中还可以观察到当拉伸倍数过大时纤维的排列不规整, 其间距的空隙也不均匀, 这就导致孔径的不均匀性, 如此的结构不利于 (e-PTFE)_U 微孔膜的孔性能. 因此, 从 SEM 的图像解析可以选择适当的拉伸倍数以控制 (e-PTFE)_U 膜的孔结构.

4 结 论

1. 由 PTFE 结晶分子经过挤压、压延形成的膜片在一定温度下的拉伸过程中, 集聚的 PTFE 分子沿着拉伸方向展现出纤维并留下未被伸展的, 椭圆长岛形的 PTFE 分子集聚的结点, 纤维与结点相互连接形成网状结构. 本工作从 SEM 图像解析结点和纤维丝的大小, 以 L_N 、 W_N 和 L_f 、 W_f 分别表示结点和纤维丝的长度和宽度, 通过标尺测量, 以数字量化膜的微孔结构, 其结果与已采用的泡压-滤速法所测 P_f 、 P_r 结果有一定的相对对应性.

2. 原料 PTFE 分子量的大小影响到膜的孔结构, 从 SEM 图像解析中可以观察到结点的长度、宽

度和面积随分子量的增加而减小, 而纤维的宽度却有增加, 说明高分子量的 PTFE 粉料是适合制造高孔隙率和高强度 e-PTFE 微孔膜的原料.

3. 拉伸的倍数是通过机械设备的调节设定, SEM 的图像解析可以观察到不同倍数对膜孔结构中结点的大小和纤维丝长短的影响. 在单向拉伸中以拉伸倍数 200% ~ 1000% 两者所得膜的 SEM 图像解析可认为拉伸倍数小, 膜的结点大, 纤维丝短; 拉伸倍数大, 膜的结点小, 纤维丝长.

参 考 文 献

- [1] Gao C X (高从谐). 2nd National Congress on Membranes and Membrane Processes (第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集), Hang Zhou (杭州), 1996. 4
- [2] Shi X Y (施孝迁), Chen S M (陈珊妹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 477
- [3] 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.
- [4] Ran S F (冉少锋), Zhu W (祝巍), Xu M (徐懋). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, **15**: 118
- [5] Zhao Z P (赵之平), Wang Z (王志), Wang S C (王世昌). *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术), 2001, **21**(6): 34
- [6] Chen S M (陈珊妹), Li A Q (李敖琪). *Membrane Science and Technology* (膜科学与技术), 2003, **23**(2): 19
- [7] Zhang Z L (张志梁), Chen S M (陈珊妹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 151