

高分子烧结法制备窄孔径分布的 疏水 PTFE/陶瓷复合膜

孙薇^{1,2}, 刘沛¹, 李文锐¹, 陈献富¹, 邱鸣慧¹, 范益群^{1*}

(1. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室 化工学院, 南京 211816;

2. 清源创新实验室, 泉州 362801)

摘要: 多孔疏水膜材料在油品净化、高盐废水处理等领域具有重要的应用价值。PTFE 膜材料具有优异的疏水性和稳定性,但如何提升其孔结构的均匀性一直是困扰行业的难题。本文提出基于高分子烧结法在大孔陶瓷载体表面制备 PTFE 膜层。系统研究了非离子活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚和聚乙烯醇的用量对 PTFE 微粉分散和稳定性的影响,并考察了 PTFE 涂覆量对复合膜表面形貌及抽滤压力对膜层微结构的影响。优化制备的 PTFE/陶瓷膜平均孔径约为 370 nm,膜厚约为 19 μm ,水滴接触角约为 152°。将该膜应用于大豆油脱水,当油水比为 5:1(质量比),操作温度为 45 °C 时,油通量达到 35 L/(m²·h),水分去除率超过 99%,展现出良好的应用前景。

关键词: PTFE; 颗粒堆积; 陶瓷膜; 疏水; 大豆油脱水

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0043-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.005

多孔疏水膜因其独特的表面润湿性和孔隙结构,在油品净化、膜蒸馏和传感器等领域备受关注^[1-3]。其中,聚四氟乙烯(PTFE)材料因其优异的疏水性和化学稳定性,成为制备疏水膜的理想材料之一。目前,多孔 PTFE 膜在膜接触器、油水分离、空气净化等场景中已得到广泛应用^[4-6]。多孔 PTFE 膜大都采用机械拉伸法制备,通过机械外力对 PTFE 材料进行定向拉伸,从而形成呈纤维节点或网孔状的孔隙结构。由于拉伸过程中材料内部应力分布的不均匀性以及材料本身的特性差异,导致

所形成的孔径大小不一,因此孔径分布较宽^[7]。这使得在过滤过程中,尺寸较小的物质会进入孔道内,存在孔堵塞的风险,影响膜的分离效率^[8-10]。相比之下,采用固态粒子烧结法制备的膜材料,其孔隙结构由颗粒均匀堆积而成,通常具有较窄的孔径分布^[11]。类似地,利用 PTFE 颗粒堆积的高分子烧结也有望获得更为精密的孔径分布。受 PTFE 材料机械强度的限制,在高压或高负荷条件下,常常需要额外使用高强度的载体作为支撑。然而,由 PTFE 颗粒堆积形成的膜层,通常还需要 300~400 °C 的高

收稿日期: 2025-01-09; 修改稿收到日期: 2025-04-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805001);清源创新实验室重大项目(00122003);吉安市“揭榜挂帅”项目(pzzy-wtht-20220117014)

第一作者简介: 孙薇(1999-),女,江苏连云港人,硕士研究生,从事分离膜的制备与应用研究。* 通讯作者, E-mail: yiqunfan@njtech.edu.cn

引用本文: 孙薇,刘沛,李文锐,等. 高分子烧结法制备窄孔径分布的疏水 PTFE/陶瓷复合膜[J]. 膜科学与技术, 2025,45(4):43-52.

Citation: Sun W, Liu P, Li W R, *et al.* Preparation of hydrophobic PTFE/ceramic composite membranes with narrow pore size distribution by polymer sintering method[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 43-52.

温烧结,这使得常规的有机载体难以满足要求^[12]。

有机无机复合膜兼具有机膜和无机膜的特点,一直是新型膜材料研究的热点和前沿^[13]。陶瓷膜具有机械强度高、热稳定性好、溶剂及酸碱耐受性强等特点,可以在苛刻条件下保持优异的分选性能,是复合膜的理想载体^[14]。目前,报道的有机无机复合膜主要是致密膜材料,而基于有机颗粒堆积的多孔膜材料还相对较少。开发多孔 PTFE/陶瓷复合膜对于丰富疏水膜品种和提升膜材料性能具有重要意义。Nomura 等^[15]通过过滤 PTFE 颗粒水性分散液,在支撑体外壁上形成了 PTFE 滤饼。经 280 °C 烧结后,成功制备了具有颗粒堆积结构的多孔 PTFE 膜层。但由于 PTFE 膜层中的分散剂分解不完全,所制备的复合膜的水滴接触角相对较低,约为 110°。在课题组早期工作中,采用真空过滤法将 PTFE 颗粒沉积在孔径 0.13 μm 的陶瓷膜上。经 340 °C 烧结后,复合膜的水滴接触角达到了 129°,在气体吸收脱硫中展现出良好的抗污性能^[16]。随后,进一步利用浸涂法在管状陶瓷膜内壁高效构建了 PTFE 膜,经 330 °C 热处理后,水滴接触角达到了 133°。复合膜的平均孔径约为 78 nm,较商用 PTFE 膜具有更小、更均匀的孔隙结构^[17]。在以上研究中,均采用陶瓷微滤膜作为载体,从而使得纳米级的 PTFE 颗粒能在其表面形成完整的膜层。然而,这也带来了一些不利的影响:一方面,相对光滑平整的陶瓷膜层与低表面能的 PTFE 颗粒之间的结合力还有待提高;另一方面,所制备的 PTFE 膜层粗糙度较低,导致疏水性不高,水滴接触角难以超过 140°。

采用相对较为粗糙的大孔陶瓷作为载体,有望通过形成“机械咬合”作用,提升 PTFE 膜层与陶瓷载体间的结合力^[18-20]。此外,通过将大孔陶瓷载体表面的粗糙结构传递到 PTFE 膜表面,可以提升复合膜的疏水性。在大孔陶瓷载体上制备 PTFE 膜层,PTFE 颗粒尺寸与载体孔径之间的匹配是关键。较小的 PTFE 颗粒会产生内渗,难以形成完整的膜层;而较大的 PTFE 颗粒不仅会增大膜层的堆积孔径,其在水中的均匀分散也还存在挑战。

本文以大孔氧化铝陶瓷作为载体,以 PTFE 微粉为制膜原料,采用高分子烧结法制备疏水 PTFE/陶瓷复合膜。一方面,基于颗粒堆积的孔结构相较于传统双向拉伸工艺形成的孔结构具有更窄的孔径分布;另一方面,大孔载体的粗糙结构强化了膜层疏

水性和结合牢度。重点研究了脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)和聚乙烯醇(PVA)的用量对 PTFE 微粉分散和稳定性的影响,并考察了 PTFE 涂覆量对复合膜表面形貌及抽滤压力对膜层微结构的影响规律。最后,将优化制备的 PTFE/陶瓷复合膜用于大豆油脱水,对其油水分离性能进行了评价。

1 实验

1.1 材料与试剂

管式大孔氧化铝陶瓷载体,外径 12 mm,内径 8 mm,长 110 mm,平均孔径约 3 μm,由南京膜材料产业技术研究院提供;PTFE 微粉、纳米级 PTFE 乳液(60%,质量分数)、乙醇(99.5%,质量分数)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、聚乙烯醇(PVA,1788)粉末和吐温 80,均由上海阿拉丁公司提供;大豆油,由益海嘉里金龙鱼有限公司提供。

1.2 PTFE 微粉的分散

首先,制备 10%(质量分数,下同)的 PVA 溶液。将 PVA 粉末缓慢加入至 80 °C 的热水中,持续搅拌直至完全溶解,得到均匀溶液。接着,将一定量的 PTFE 微粉、60%(质量分数)PTFE 浓缩分散液、AEO、10%PVA 溶液及去离子水混合,搅拌 5 h 以上,制得 PTFE 水分散液。具体配比为:AEO 和 10%PVA 的加入量分别为 PTFE 微粉质量的 20% 和 5%。此外,为提高 PTFE 的烧结性能,加入少量纳米级 PTFE 分散液。PTFE 微粉与 PTFE 浓缩分散液(60%,质量分数)的混合比例为 9:1,PTFE 的质量浓度控制在 5 g/L。

1.3 PTFE/陶瓷复合膜的制备

通过真空过滤法将 PTFE 颗粒负载于大孔陶瓷载体上,制备 PTFE/陶瓷复合膜。具体步骤如下:将管式支撑体的一端密封,浸入 PTFE 水分散液中,另一端连接抽吸装置,并施加 0.08 MPa 的真空压力进行抽吸。涂膜结束后,将复合膜在室温下干燥 24 h,随后在 110 °C 烘箱中干燥 4 h。最后,在 300 °C 下煅烧 90 min,升温速率为 3 °C/min。煅烧结束后,自然冷却至室温,即可得到最终的 PTFE/陶瓷复合膜。

1.4 PTFE/陶瓷复合膜表征与测试

使用动态光散射分析仪(DLS,ZS90,Malvern,英国)测量 PTFE 颗粒的粒径分布。采用冷场发射电子显微镜(FESEM,S-4800,Hitachi,日本)观察复合膜的表面完整性和断面厚度。使用微纳扫描仪

(VK-X1000, KEYENCE, 日本) 测量复合膜的表面粗糙度及轮廓。通过热同步分析仪(TGA, Mettler, 瑞士)在空气氛围中考察膜材料的热稳定性, 升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS20, Thermo, 美国)分析膜材料的组成变化。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, K-Alpha, Thermo, 美国)比较原膜和复合膜中元素的种类及价态变化。膜的液体润湿性通过接触角测量仪(OCA25, Dataphysics, 德国)进行测定, 每根膜管测量 10 个点, 并取其平均值作为最终结果, 测试时水滴体积为 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。采用紫外-可见分光光度计(UV-2600i, Shimadzu, 日本)测量上清液的吸光度。使用浊度计(WAS-188, 雷磁, 中国)测试浊度。采用气体泡压法测量膜的孔径分布, 润湿液为异丁醇。

复合膜的渗透性由氮气渗透率来衡量, 计算公式如下:

$$K = \frac{Q}{A \times \Delta p \times V_m} \quad (1)$$

式中: K 为气体渗透率, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$; Q 为气体流量, L/s ; A 为复合膜的有效膜面积, m^2 ; Δp 为跨膜压差, Pa ; V_m 为气体的摩尔体积, L/mol 。

采用卡尔费休水分分析仪(ZDY-501, 雷磁, 中

国)测定样品中的水分含量, 计算公式如下:

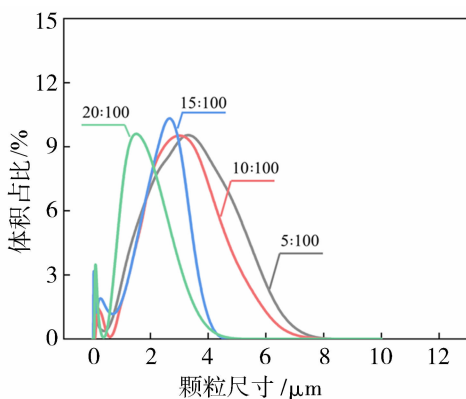
$$X = \frac{T \times V}{M} \times 100\% \quad (2)$$

式中: T 为卡尔费休试剂的水当量, mg/mL ; V 为滴定时所消耗的卡尔费休试剂的体积, mL ; M 为样品质量, mg 。

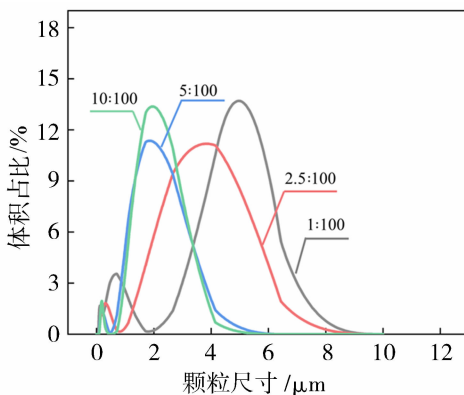
2 结果与讨论

2.1 PTFE 微粉的分散

分别考察了 AEO 与 PVA 的用量对分散体系的影响, 结果如图 1 所示。当 AEO 与 PTFE 的质量比在 $15:100$ 以下时, 粒径大多分布在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 及以上, 远大于平均粒径, 表明 PTFE 微粉尚未得到良好分散。而当 AEO 与 PTFE 的质量比达到 $20:100$ 时, 分散效果较好, 平均粒径约为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 。在此基础上, 适量添加 PVA 以提升 PTFE 微粉的分散稳定性。将不同 PVA 含量下的 PTFE 水分散液静置 24 h 后, 测定其粒径分布[图 1(b)]。当 PVA 与 PTFE 的质量比低于 $2.5:100$ 时, 粒径会重新聚集成较大颗粒, 稳定性欠佳。而当质量比达到 $5:100$ 以上时, 粒径分布稳定, 未发生重新聚集的现象。



(a) AEO 添加量的影响



(b) PVA 添加量的影响

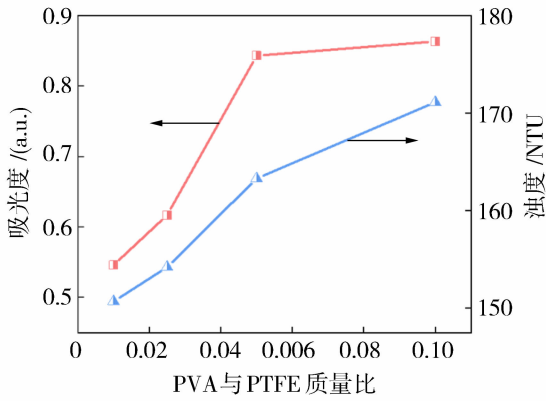
图 1 PTFE 分散液粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of PTFE dispersion

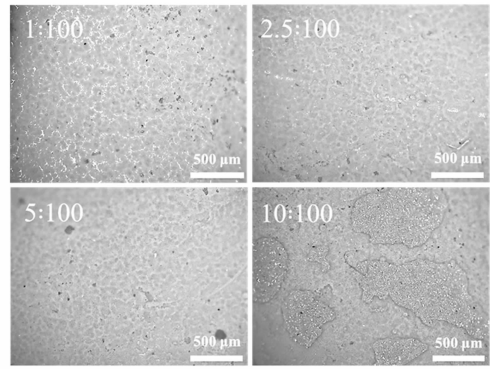
进一步考察 PTFE 水分散液静置 24 h 后, 不同 PVA 添加量下上清液的吸光度和浊度, 结果如图 2 所示。随着 PVA 含量增加, 上清液的浊度和吸光度均有所增加。这主要是由于当 PTFE 微粉分散均匀而非聚集成较大的颗粒或沉淀时, 更多的光被微粉吸收, 导致吸光度增加。类似地, 浊度越高, 分散效果越好。当 PVA 与 PTFE 的质量比大于 $5:100$ 时, 吸光度和浊度均较高, 表明 PTFE 微粉

的分散稳定性较好。

然而, 过多的 PVA 可能会对膜层产生影响。对比不同 PVA 含量下的涂膜效果, 如图 2(b) 所示。当 PVA 与 PTFE 质量比低于 $5:100$ 时, 膜面完整, 无脱落现象; 而当质量比达到 $10:100$ 时, 膜面出现蜂窝状, 并出现部分脱落现象。这是由于当 PVA 含量较高时, 在晾干过程中引起了膜层的过度收缩, 导致了膜层的不均匀甚至脱落。综上, 当



(a) PTFE 水分散液的吸光度及浊度



(b) PTFE 膜层的光学微观形貌

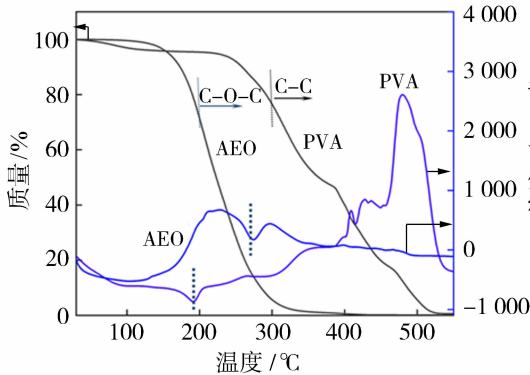
图 2 PVA 添加量的影响

Fig. 2 Effects of PVA contents

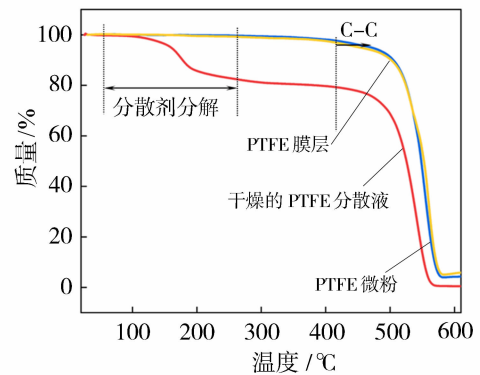
PVA 与 PTFE 的质量比为 5 : 100 时,既能保证 PTFE 微粉的良好分散稳定性,又能保证涂膜层的完整性,是合适的添加量。

热处理是实现 PTFE 颗粒之间结合和去除有机添加剂等物质的关键环节。PVA、AEO 及 PTFE

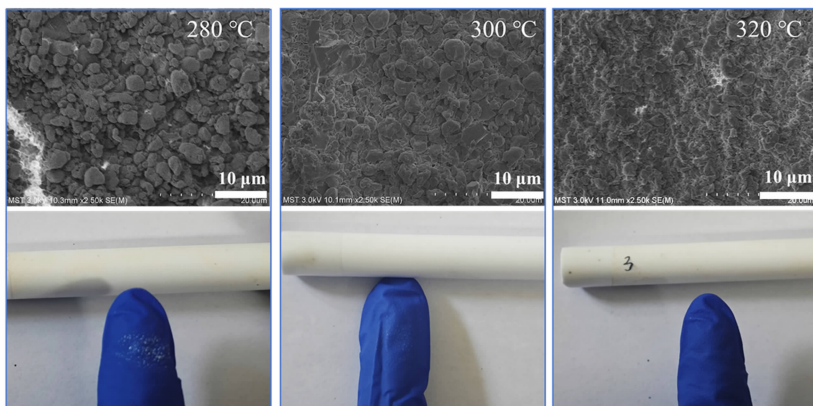
膜材料的热重曲线如图 3 所示。PVA 的第一阶段失重发生在 100~200 °C,这主要由分子间羟基脱除导致。在 200~300 °C 之间,PVA 分子内的水分被进一步去除,同时伴随着部分 C—C 键的断裂和低分子量挥发性物质的产生,此时 PVA 的结构基本



(a) PVA 与 AEO 的热重分析曲线



(b) PTFE 微粉、干燥后的分散液及 PTFE 膜层的热重分析曲线



(c) 280 °C 下复合膜的 FESEM 图和外观图

(d) 300 °C 下复合膜的 FESEM 图和外观图

(e) 320 °C 下复合膜的 FESEM 图和外观图

图 3 不同烧结温度的影响

Fig. 3 The influence of different sintering temperatures

分解,失重显著。当温度达到 300 °C 以上时,PVA 发生大幅度失重,表明 PVA 已基本完全分解。相比而言,AEO 的第一阶段失重则发生在 50~200 °C 区间,这主要是由物理吸附水和结合水去除导致的。在 200~290 °C 时,聚氧乙烯链中的醚键(C—O—C)开始断裂,失重显著。对应地,DSC 曲线在 260~290 °C 区间出现了明显的吸热峰,表示有机物在这一温度区间内发生大量分解。当温度超过 300 °C 时,AEO 已基本完全分解。因此,300 °C 及以上的温度能够有效分解有机添加剂。

进一步考察了 PTFE 微粉、PTFE 膜层及干燥后的 PTFE 分散液的热分解行为[图 3(b)]。添加 PVA 与 AEO 后,干燥的 PTFE 分散液在 30~400 °C 区间出现明显失重现象,聚合物层出现轻微失重,而纯 PTFE 的曲线中并没有这一特征,表明 PVA 与 AEO 确实存在于前驱体 PTFE 层中。在这一温度范围内,聚合物层前驱体的失重率变化较小,仅下降了约 2%,说明聚合物层前驱体中仅残留少量的 PVA 和 AEO,且远低于 PTFE 分散液中的 PVA 和 AEO 的含量。这可能是由于 PVA 与 AEO 的分子结构使其在抽滤过程中易于渗入载体,导致在未烧结的前驱体中的含量较少。

考虑到热处理过程中除了需要尽量去除分散剂同时避免 PTFE 因过热而分解外,PTFE 膜层与载体间还需具有一定的结合强度,观察了不同烧结温度下复合膜的微观形貌和外观情况,发现当烧结温度 280 °C 时,有轻微掉粉。这表明此时膜层之间的结合力相对较弱,PTFE 颗粒仅发生部分熔融,导致膜层内部及与陶瓷基体的结合力不足,轻微外力作用即引发颗粒脱落。而当温度升至 300 °C 时,可以

观察几乎无掉粉现象,这说明在此温度范围内,PTFE 与陶瓷载体之间的结合力得到了显著提升[图 3(c)~3(e)]。因此合理的热处理温度应选定为 300 °C。

2.2 制膜液中 PTFE 微粉含量的影响

探讨了制膜液中 PTFE 微粉含量对大孔陶瓷支撑体表面形貌的影响。以平均孔径为 3 μm 的大孔陶瓷支撑体为基底,分别抽吸 20、30、40 和 50 g/m^2 的 PTFE 颗粒,经过烧结后,采用扫描电子显微镜观察 PTFE 涂覆量对复合膜表面及断面形貌的影响,结果如图 4 所示。当涂覆量为 20 g/m^2 时,PTFE 颗粒基本充满了 3 μm 孔径的氧化铝支撑体孔隙,但表面仍暴露有支撑体颗粒,未形成完整的膜层。随着涂覆量增加至 30 g/m^2 时,支撑体表面显著形成了完整的膜层;然而,当涂覆量达到 40 g/m^2 和 50 g/m^2 时,随着膜层厚度的增加,超过了其临界开裂厚度,出现了裂纹。

进一步对比了不同 PTFE 涂覆量下复合膜在 0.2 MPa 下的气体渗透性,结果如图 5 所示。陶瓷支撑体的氮气渗透率为 $8.1 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。与支撑体相比,复合膜的渗透率均有所下降。当涂覆量为 20 g/m^2 时,渗透率为 $7.4 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,这一现象是由 PTFE 颗粒基本填充了 3 μm 孔径的氧化铝支撑体孔隙,导致渗透率下降。随着涂覆量的增加,氮气渗透率逐渐减小,但在涂覆量为 40 g/m^2 时,渗透率出现反弹,这是由于膜层厚度超过临界膜厚导致的。PTFE 颗粒在烧结过程中,会产生一定的收缩应力。PTFE 层的收缩受到陶瓷基体的约束,导致在界面处产生拉应力,并且当 PTFE 层厚度越厚,收缩力越大。当达到一

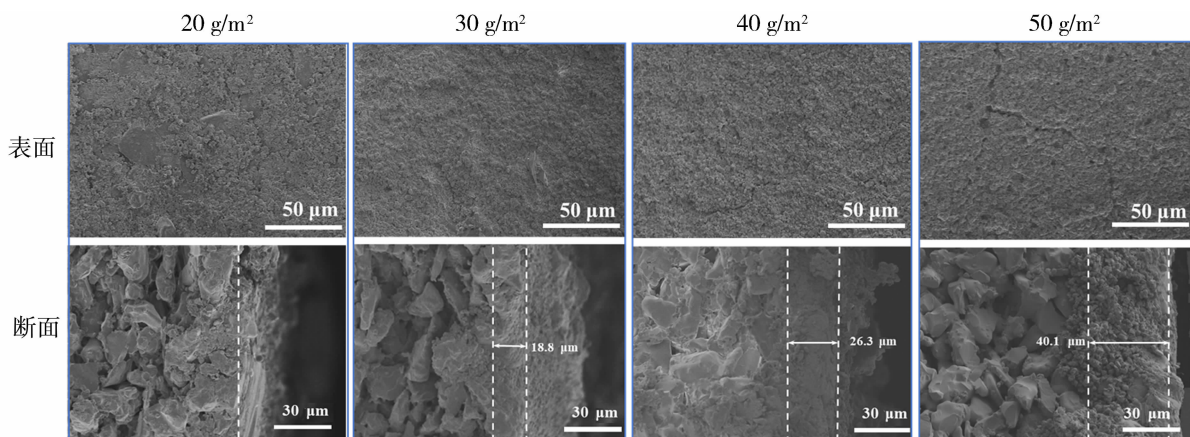


图 4 不同 PTFE 涂覆量的复合膜表面和断面 FESEM 图

Fig. 4 Surface and cross-sectional FESEM images of the composite membrane with different PTFE suction capacity

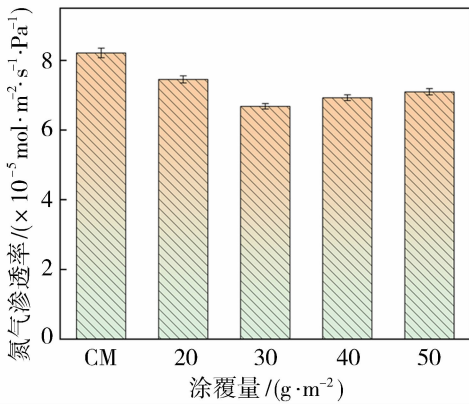


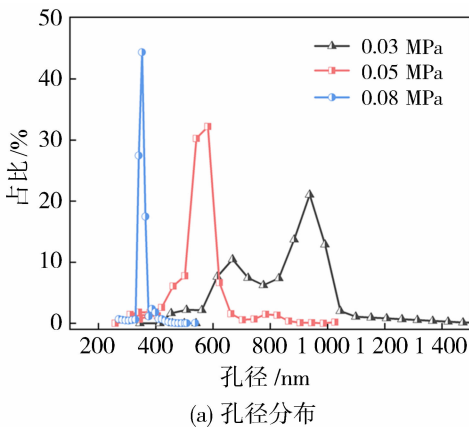
图 5 不同 PTFE 涂覆量的复合膜的 N₂ 渗透率

Fig. 5 N₂ permeance of composite membrane with different PTFE suction capacity

定的厚度时,突破了陶瓷基体的约束,进而出现了开裂。综上,当 PTFE 涂覆量为 30 g/m² 时,膜面完整无缺陷,膜厚度约为 19 μm,氮气渗透率为 6.38 × 10⁻⁵ mol/(m² · s · Pa),表现出较为理想的膜层性能。

2.3 膜层涂覆过程中抽吸压力的影响

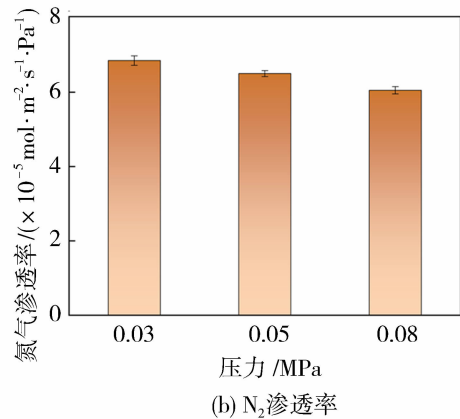
膜孔径的大小是决定过滤效率的关键因素,较小的孔径能够提供更好的颗粒去除效果。在真空抽滤过程中,抽吸压力对颗粒堆积的膜层孔径有重要影响。不同抽吸压力下,颗粒堆积的密度不同,形成



(a) 孔径分布

的膜层孔径也会有所差异。在低抽吸压力下,颗粒可能较为稀疏地堆积,导致颗粒间的空隙较多,从而形成较大的膜孔径。随着抽吸压力的增加,颗粒容易被压缩和紧密堆积,可能导致颗粒更加紧密地结合在一起,从而减小膜的孔径。分别考察了在 0.03、0.05 和 0.08 MPa 抽滤压力下的膜层孔径分布,结果如图 6(a)所示。从孔径分布图可以看出,随着抽吸压力的增加,膜层孔径逐渐减小。在抽吸压力为 0.08 MPa 时,孔径分布较窄,呈单峰分布,平均孔径约为 370 nm。而在 0.03 MPa 的抽吸压力下,由于颗粒堆积较为松散,孔径分布范围较宽,呈多峰分布,平均孔径约为 800 nm。

进一步测量了不同抽吸压力得到的复合膜的气体渗透性,结果如图 6(b)所示。随着抽吸压力的增加,复合膜的气体渗透率逐渐减小,与孔径的减小趋势一致,这是由于孔径的减小增加了传质阻力。此外,还将所制备的 PTFE/陶瓷复合膜与商业 PTFE 膜的孔径分布及表面形貌进行了对比,结果如图 7 所示。商业 PTFE 膜采用机械拉伸法制备而成,具有典型的“结点-纤维”状孔结构,其孔径分布较宽,平均孔径约为 0.45 μm。而本文所制备的 PTFE/陶瓷复合膜呈现典型的颗粒堆积孔结构,孔隙结构更加均匀,孔径分布显著较窄。



(b) N₂ 渗透率

图 6 抽吸压力对复合膜性能的影响

Fig. 6 Effects of suction pressure on the performance of composite membrane

2.4 PTFE 膜层表面性质分析

采用 XPS 对支撑体和复合膜进行表征,结果如图 8(a)所示。支撑体上主要存在 C、Al、O 三个元素的特征峰,而在煅烧前后的复合膜中,出现了 F 元素的特征峰,O 和 Al 元素的特征峰几乎完全消失。O 元素的消失是由于 PTFE 水分散液中含有醚类分散剂和聚合物,而在煅烧过程中,分散剂和聚

合物几乎完全分解,无法被检测到。此现象进一步证明,所选的煅烧温度可以有效分解分散剂。此外,使用 FTIR 分析了支撑体和复合膜膜表面的化学组分[图 8(b)]。可以观察到,烧结后的复合膜在 632、1 143 和 1 199 cm⁻¹ 处分别出现了三个新的特征峰,分别对应于 C—C 键的伸缩振动、C—F 键的对称和不对称伸缩振动。这表明 PTFE 颗粒已成功负载

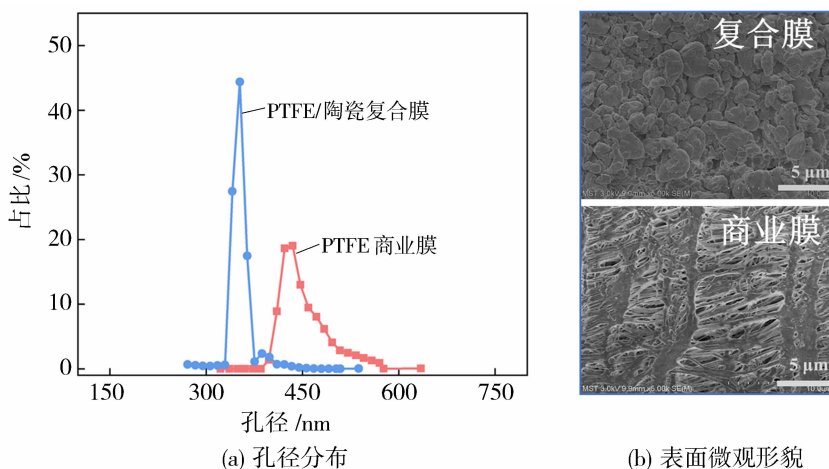


图 7 PTFE/陶瓷复合膜与商业 PTFE 膜对比

Fig. 7 Comparison of PTFE/ceramic composite membrane and commercial PTFE membrane

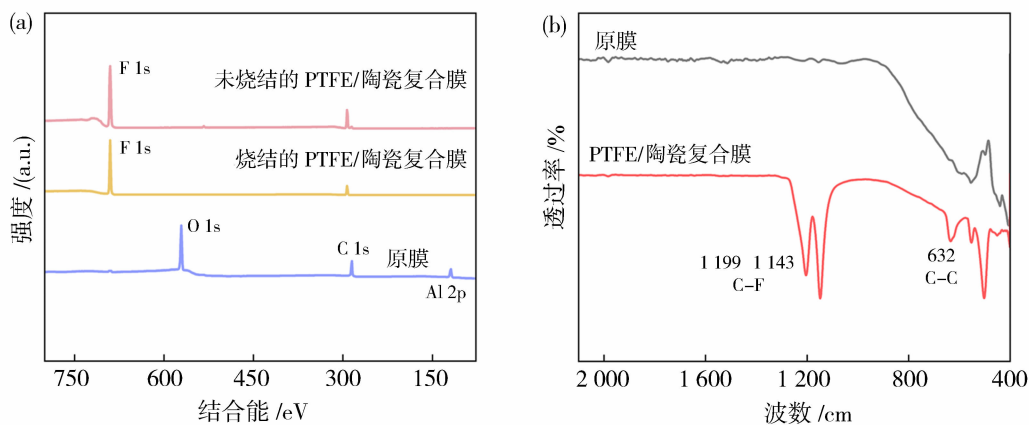


图 8 不同膜的 XPS 全谱(a); 氧化铝支撑体、复合膜的红外光谱图(b)

Fig. 8 XPS spectrum of different membranes (a); FTIR spectrum of alumina support and composite membrane (b)

在支撑体表面,并且在烧结过程中未发生分解。膜表面存在大量的 $-CF_2-$ 官能团,有利于复合膜获得较低的表面能和良好的疏水性。

使用接触角测量仪对制备的 PTFE/陶瓷微滤膜进行润湿性表征,结果如图 9(a)所示。初始接触角约为 153° ,在 60 s 后仅下降约 1° ,并保持在 150° 以上,膜面具有高疏水性。膜表面的高粗糙度在提高疏水性方面起着至关重要的作用。膜表面的间隙和空洞充满空气,形成了屏障效应,减少了液滴与膜表面的接触面积,使液滴呈现更高的接触角并被膜表面排斥。当粗糙度增加时,液滴与膜表面的接触面积减小,液固接触面积系数降低,导致复合膜的接触角增大。进一步使用微纳扫描仪对大孔载体和 PTFE/陶瓷微滤膜的粗糙度进行表征[图 9(b)、9(c)]。粗糙因子 r 表示固体表面实际粗糙面积与理想光滑平面面积之比。由于粗糙表面的实际面积大

于光滑平面面积,因此 r 值总是大于 1,且表面越粗糙, r 值越大。大孔陶瓷载体的粗糙因子 r 为 2.63。PTFE/陶瓷复合膜的粗糙因子 r 为 2.4,较载体略有降低,但显著高于以陶瓷微滤膜为载体的 PTFE 膜层(1.56)^[17]。这是由于膜层厚度较薄,大孔载体的粗糙结构传递到了 PTFE 膜层表面,从而增强了 PTFE 膜的疏水性。这一现象可以用 Cassie-Baxter 模型解释^[21]:

$$\cos\theta^* = f(1 + \cos\theta_Y) - 1 \quad (3)$$

式中: θ^* 为表观接触角; f 为液固接触系数,表示液滴与固体表面的实际接触面积与液滴在固体表面总面积之比; θ_Y 为固体表面 Young's 接触角。当膜层粗糙度增大时,液滴与膜表面的接触面积减小, f 值降低,导致复合膜的表观接触角增大。

2.5 PTFE/陶瓷复合膜用于大豆油脱水

在大豆油包水的分离体系中,料液比作为核心

参数,对分离体系的通量与截留稳定性具有决定性影响。首先考察了不同料液比下膜通量与截留率的变化,结果如图 10(a)所示。配制了油水比为 5:1、3:1和 1:1(均为质量比,以下同)的大豆油包水料液,在操作压力 0.12 MPa、温度 40 °C 下进行分离试验。

随着水相占比的增大,水与油之间的乳化程度加剧,导致膜污染增加,进而降低了膜的通量。但是在不同油水比下,复合膜的渗透通量均很快趋于稳定,水分截留率也均保持在较高水平。不同料液比下的原料液和渗透液的显微照片如图10(b)所示。随着水

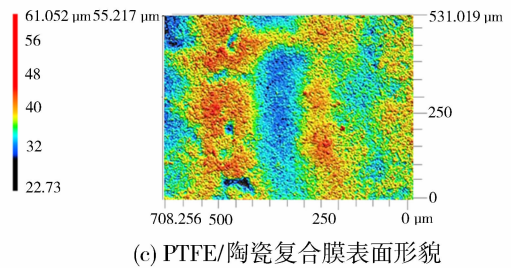
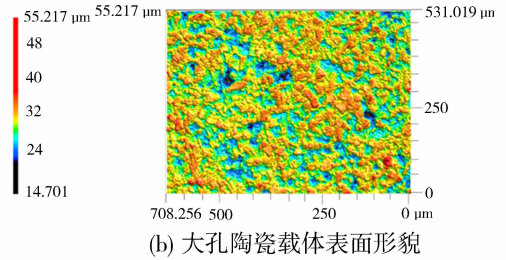
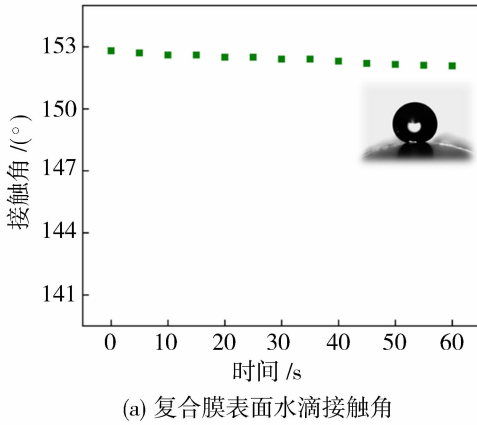


图9 膜材料表面特性分析

Fig. 9 Analysis of surface properties of membranes

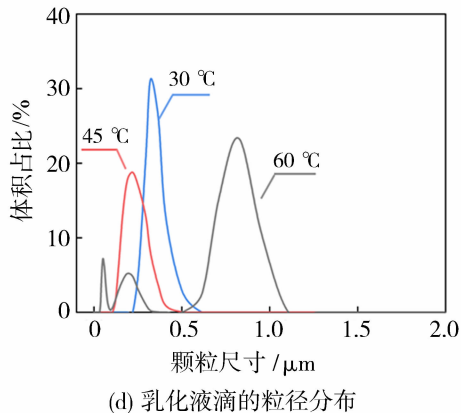
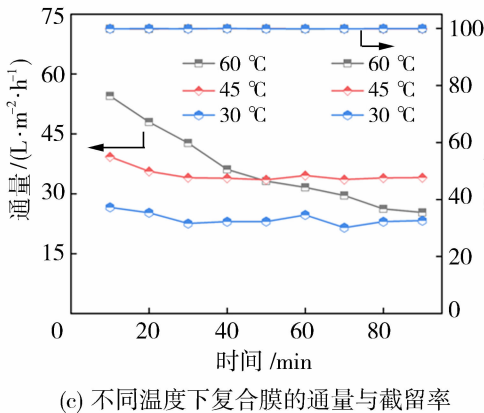
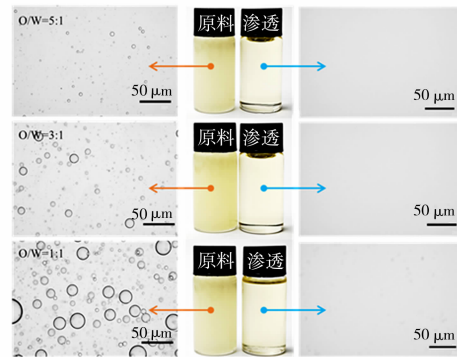
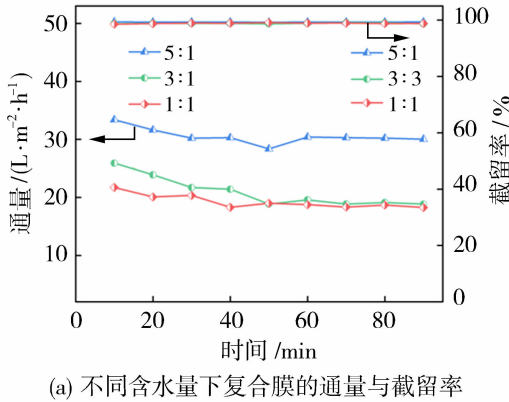


图10 不同操作条件下复合膜的分离性能

Fig. 10 Separation performance of composite membranes at different operating conditions

相占比的增加, 乳化作用变得更加剧烈, 导致体系中的水滴和油滴相互包裹, 且小部分水滴和油滴汇聚成较大的颗粒, 这增加了分离的难度。经过膜过滤处理后, 渗透液呈现透明澄清状态, 表明原料中的乳化水已被有效去除。在料液比为 5 : 1 时, 复合膜稳定通量达到 $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水分去除率大于 99%。

随后, 考察了实验温度在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下复合膜的通量及截留率的变化, 结果如图 10(c) 所示。当体系温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 通量很快趋于稳定, 分别在 $23.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。但当温度升高到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 初始通量明显增加, 但随着时间的增加, 通量逐渐下降。初始通量的增加主要归因于温度升高对油相黏度的显著影响。大豆油的黏度随温度升高而降低, 导致流体流动阻力减小, 从而提升初始渗透通量。但是随着温度升高, 乳化水的界面张力变小, 乳化水滴在泵的剪切作用下发生一些形态的变化, 一部分形成粒径更小的乳化液滴, 另一部分聚集成粒径较大的乳化液滴[图 10(d)]。而当温度达到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 小粒径液滴的存在加剧了膜污染, 大粒径的液滴虽然难以进入膜孔, 但它们在膜表面不断堆积, 形成一层阻力层。这层阻力层进一步阻碍了乳液向膜孔的渗透, 增加了过滤的阻力, 从而持续降低通量, 但能依旧保持高截留率。乳化液滴尺寸较小, 若复合膜孔径分布较宽, 小粒径的液滴易进入孔径中, 形成膜污染。综上所述, 在料液比为 5 : 1 时, 实验温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 复合膜稳定通量达到 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水分去除率大于 99%, 渗透液澄清透明, 对乳化液滴近乎 100% 去除。

3 结论

为开发高性能的多孔疏水膜材料, 本研究提出基于高分子烧结法制备 PTFE/陶瓷复合膜的方法。通过 AEO 与 PVA 复配来提升 PTFE 在水中的分散性, 当 AEO、PVA 与 PTFE 的质量比在 20 : 5 : 100 时, PTFE 在水中呈单峰分散, 并具有良好的稳定性。在膜层涂覆过程中, 抽吸压力和涂覆量是关键, 当抽吸压力为 0.08 MPa , 涂覆量为 $30 \text{ g}/\text{m}^2$ 时, 可以制备得到完整无缺陷的 PTFE 膜层。经 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧处理后, 成功获得了具有窄孔径分布的 PTFE/陶瓷复合膜, 平均孔径约为 370 nm , 厚度约为 $19 \text{ }\mu\text{m}$ 。得益于较高的表面粗糙因子, 复合膜呈现出优异的疏水性, 水滴接触角达到 152° 。优化制备的复合膜在大豆油脱水中展现出良好的渗透性能和截留性能, 油通

量达到 $35 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水分去除率超过 99%。

参考文献:

- [1] Xie Y, Yu L, Yu Y. Improved desalination performance of fluorinated graphene oxide blended PVDF electrospun nanofiber membrane for air gap membrane distillation[J]. *Desalin Water Treat*, 2024, 317: 100184.
- [2] 吴至欣, 朱涛涛, 姬文兰, 等. 疏水陶瓷膜的改性与应用研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(1): 168-178.
- [3] Ju J, Fejjari K, Cheng Y, *et al.* Engineering hierarchically structured superhydrophobic PTFE/POSS nanofibrous membranes for membrane distillation[J]. *Desalination*, 2020, 486: 114481.
- [4] Huang Y, Zhang G, Xu Z, *et al.* Multi-hierarchical structured PTFE membrane for liquid desiccant dewatering via membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2025, 715: 123449.
- [5] Li Z, Wang Z, Guo J, *et al.* High throughput PTFE@PPS /ACFs porous membrane for continuous highly effective oil-water separation[J]. *React Funct Polym*, 2024, 204: 106049.
- [6] Paul S, Bhoumick M C, Roy S, *et al.* Carbon nanotube enhanced membrane filtration for trace level dewatering of hydrocarbons[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 292: 121047.
- [7] Feng S, Zhong Z, Wang Y, *et al.* Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications[J]. *J Membr Sci*, 2018, 549: 332-349.
- [8] Guo Q, Huang Y, Xu M, *et al.* PTFE porous membrane technology: A comprehensive review[J]. *J Membr Sci*, 2022, 664: 121115.
- [9] Huang Y, Xiao C, Huang Q, *et al.* Robust preparation of tubular PTFE/FEP ultrafine fibers-covered porous membrane by electrospinning for continuous highly effective oil/water separation[J]. *J Membr Sci*, 2018, 568: 87-96.
- [10] Ko J H, Kim H, Cha H, *et al.* Effect of microplastic size on biofouling in membrane bioreactors[J]. *J Water Process Eng*, 2025, 69: 106664.
- [11] Yan P, Pu Z, Du M, *et al.* Preparation of ceramic membranes with small pore size, narrow pore size distribution and investigation of oil-water separation mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2025, 716: 123522.
- [12] Su C, Li Y, Cao H, *et al.* Novel PTFE hollow fiber

- membrane fabricated by emulsion electrospinning and sintering for membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2019, 583: 200-208.
- [13] Zhang M, Ning H, Shang J, *et al.* A robust superhydrophobic-superoleophilic PDMS/Al₂O₃/CM composite ceramic membrane: Stability, efficient emulsified oil/water separation, and anti-pollution performance[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 328: 124864.
- [14] 张伟, 陈献富, 范益群. 溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 掺杂 α -Al₂O₃ 高通量陶瓷超滤膜[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(5): 16-22.
- [15] Nomura T, Fujii T, Suzuki M. Application of the ceramic membrane with hydrophobic skin layer to separation of activated sludge[J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35(8): 137-144.
- [16] Xu P, Jin Z, Zhang T, *et al.* Fabrication of a ceramic membrane with antifouling PTFE coating for gas-absorption desulfurization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(6): 2492-2500.
- [17] Dai C, Sun W, Chen X, *et al.* Preparation of hydrophobic PTFE/ceramic membranes featuring a tight and uniform pore size distribution through the solid-state sintering of PTFE nanoparticles [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 339: 126668.
- [18] Chen X, Dai C, Zhang T, *et al.* Efficient construction of a robust PTFE/Al₂O₃ hydrophobic membrane for effective oil purification[J]. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134972.
- [19] Donelson R, Paul G, Ciacchi F, *et al.* Permeation and strength characteristics of macroporous supports for gas separation produced by co-sintering mixtures of α -alumina and kaolin[J]. *J Membr Sci*, 2014, 463: 126-133.
- [20] 李绍辉, 刘海鸥, 张雄福. 在大孔陶瓷管载体上引入 ZnO 连接层诱导合成稳定 ZIF-8 膜[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(5): 65-72.
- [21] Omar N M A, Othman M H D, Tai Z S, *et al.* A review of superhydrophobic and omniphobic membranes as innovative solutions for enhancing water desalination performance through membrane distillation[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 46: 104035.

Preparation of hydrophobic PTFE/ceramic composite membranes with narrow pore size distribution by polymer sintering method

SUN Wei^{1,2}, LIU Pei¹, LI Wenrui¹, CHEN Xianfu¹,
 QIU Minghui¹, FAN Yiqun¹

- State Key Laboratory of Materials Chemistry Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;
- Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China)

Abstract: Porous hydrophobic membrane materials hold significant value in applications such as oil purification and high-salinity wastewater treatment. Polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes are known for their excellent hydrophobicity and stability. However, achieving uniform pore structures remains a persistent challenge in the industry. This study proposes a method for fabricating PTFE membrane layers on the surface of macroporous ceramic supports using a polymer sintering approach. A systematic investigation was conducted on the effects of nonionic surfactants, specifically fatty alcohol polyoxyethylene ether and polyvinyl alcohol, on the dispersion and stability of PTFE micropowder. Furthermore, the study examined how PTFE coating thickness influenced the composite membrane's surface morphology, as well as the impact of filtration pressure on the microstructure of the membrane layer. The optimized PTFE/ceramic membrane achieved an average pore size of approximately 370 nm, a membrane thickness of about 19 μm , and a water contact angle of roughly 152°. When applied to soybean oil dehydration, the membrane demonstrated an oil flux of 35 L/(m² · h) at an oil-to-water ratio of 5 : 1 and the operating temperature was 45 °C, with a water removal efficiency exceeding 99%. These results highlight the membrane's promising potential for practical applications.

Key words: PTFE; particle stacking; ceramic membrane; hydrophobicity; soybean oil dehydration