http://pmse.scu.edu.cn

不同微晶结构对膨体聚四氟乙烯膜形态结构及孔隙结构的影响

杨金花[1], 石玉东[1], 涂友雷[2], 张先龙[1], 蔡醇洋[3], 沈佳斌[1], 郭少云[1]

(1. 先进高分子材料全国重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心, 四川 成都 610065;
2. 四川大学 建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 3. 中昊晨光化工研究院有限公司, 四川 自贡 643201)

摘要: 膨体聚四氟乙烯(ePTFE)膜凭借其特有的微观形貌与多孔构造,在生物医疗、工业过滤、纺织服装等领域应用广泛。然而以往研究多集中于外加应力和机械拉伸对 ePTFE 膜形态的影响,忽略了晶体结构本身对膜的影响。因此,文中选用 3 种微晶结构不同的聚四氟乙烯(PTFE)分散树脂,系统研究了 PTFE 微晶结构差异及其对糊状挤出行为、压延膜高温力学性能和 ePTFE 膜形态结构的影响。结果表明,晶体折叠程度和缺陷程度高的 PTFE 树脂表现出较低的挤出压力和剪切黏度,该树脂制成的压延膜高温拉伸成孔时需要克服的能垒最低,故拉伸强度和屈服强度最低。进一步通过调控初始 PTFE 的结晶度与晶体尺寸,制备了具有不同形态与孔隙特征的 ePTFE 膜,有效控制了 ePTFE 膜中原纤维的形成,实现了对其孔径(0.47~0.80 μm)和孔隙率(47%~58%)的定向设计。研究为加工过程中 PTFE 树脂的多尺度结构演变以及 ePTFE 微孔结构的形成机制与调控方法提供了新思路和新方法。

关键词: 膨体聚四氟乙烯;晶体形态;糊状挤出;热机械拉伸;微孔结构
中图分类号: TQ325.4 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)05-0073-10

聚四氟乙烯(PTFE)是一种全氟化聚合物,凭借其独特的分子结构,展现出优异的综合性能,包括耐高低温性、卓越的化学惰性、低摩擦系数、极低的表面能及低介电损耗[1~4]。通过糊状挤出、压延及热机械拉伸工艺对 PTFE 树脂进行加工,可制得膨体聚四氟乙烯(ePTFE)薄膜[5]。基于 PTFE 优异的固有特性及其独特的加工工艺,ePTFE 膜具有均一的孔径分布、高孔隙率等特点,同时还具有优异的力学强度、宽泛的适用温度、良好的化学稳定性、高生物相容性及低表面能等综合性能[6,7],已在环境保护、生物医学工程、新能源技术、水处理膜分离、高性能功能服装及特种安全防护等诸多领域实现广泛应用[8]。结构决定性能,ePTFE 膜的优异性能主要归因于其独特的形态与孔隙结构[9],因而掌握影响 ePTFE 膜形态与孔隙结构的关键因素,有助于提升其性能,拓展其应用范围[5,10]。

传统调节 ePTFE 膜形态和多孔结构的方法主要集中在调节热机械拉伸过程中的加工参数,如拉伸温度、速率和比率[11]。王岩旭等[12]以 PTFE 基材为研究对象,进行横向拉伸以探索 PTFE 在拉伸应力下的微观结构演变与形态变化,得到了 ePTFE 微孔膜的横向拉伸形变机理与最佳纵向拉伸比,有助于推动 ePTFE 微孔膜的工业生产优化。姜超等[13]研究了异步双向拉伸(先纵向拉伸后横向拉伸)过程中拉伸倍率对 ePTFE 微孔膜微观结构、透气性能、热力学性能等的影响。因此,阐明 PTFE 微晶结构与拉伸所得 ePTFE 膜形态之间的构效关系具有重要意义,能为高性能微孔膜的原料选型、通过工艺调控实现膜

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0086
收稿日期: 2025-10-10
基金项目: 中央在川高校院所“聚源兴川”项目(2025ZHCG0020); 国家自然科学基金资助项目(52233003); 四川大学-自贡市校地科技合作专项(2023CDZG-2)
通讯联系人: 涂友雷, 主要从事含氟高分子材料高性能化改性研究, E-mail: tyl1993@scu.edu.cn;
沈佳斌, 主要从事含氟高分子材料的成型制备及功能化应用研究, E-mail: shenjb@scu.edu.cn

结构定向设计提供新思路。

在已有研究中,大多聚焦于外加应力场和机械拉伸对 PTFE 晶体结构演变的影响,对于 PTFE 树脂本身的微晶结构如何影响 ePTFE 膜的形态与结构鲜有分析,这严重制约了人们对 PTFE 微晶结构和 ePTFE 膜形态结构两者之间关系的认识。因此,本文利用不同 PTFE 微晶结构之间的差异,实现了对 ePTFE 膜形态与孔隙结构(孔径涵盖纳米至微米级)的精确调控,能满足特定应用的需求。通过选取系列化 PTFE 分散树脂,系统分析了 PTFE 材料的初始微晶结构和形貌,探索了 PTFE 树脂微晶结构对其糊状挤出行为和压延膜力学性能的影响,研究了 PTFE 树脂微晶结构对 ePTFE 膜微孔结构和形貌的影响,成功实现了 ePTFE 膜孔径和孔隙率的可控制备。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTFE:具有不同微晶结构的树脂#1,#2 和#3,牌号分别为 PTFE-204,PTFE-210 和 PTFE-230,标准相对密度(SSG)值分别为 2.23,2.18 和 2.15,相对分子质量分别为 1.40×10^6,1.53×10^6 和 1.41×10^6,四川盈乐威科技有限公司;异构链烷烃:Isopar G,黏度为 1.49 mm^2/s(25 ℃),表面张力为 23 mN/m(25 ℃),美国埃克森美孚公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PTFE 压延膜的制备:设置转速为 30 r/min,温度为 15 ℃,使用旋转混合器(LDH-5L/10L,江苏博鸿中锦制粒设备有限公司)将 3 种 PTFE 树脂分别与质量分数 20% Isopar G 润滑剂混合 20 min,随后在 40 ℃静态熟化 24 h,形成均匀糊状物。将所得糊料在 3 MPa 下预成型 10 min,制得均匀坯料预制件。随后采用课题组搭建的糊状挤出机将坯料挤出为棒状挤出物,接着在 60 ℃使用双辊轧机(LRMR-S-150/EW,泰国 Labtech Engineering 公司)对挤出物进行压延,得到厚度约为 360 μm 的薄膜,最后在 120 ℃干燥 8 h 去除残留润滑剂,经计算,3 种树脂制备得到的压延膜润滑油去除率均超过 99.6%。

1.2.2 ePTFE 膜的制备:采用美国 Instron 公司 5966 型温控万能试验机,在 200 ℃以 5%/s 的恒定应变速率对压延 PTFE 膜进行单轴拉伸,以制备 ePTFE 膜。拉伸比(λ)根据式(1)确定

$$\lambda=\frac{L_S}{L_i}-1 \tag{1}$$

拉伸比由样品最终长度(L_S)与初始长度(L_i)计算得出。在所有拉伸过程结束后,为固定形态,防止回缩,样品被立即转移至 340 ℃的环境中进行时长为 5 min 的烧结处理[14]。由#1,#2 和#3 树脂制备的不同拉伸比(20%,50%,100% 和 300%)的 ePTFE 膜分别命名为 M1/M2/M3-20 至 M1/M2/M3-300。

1.3 测试与表征

1.3.1 PTFE 树脂的形貌及粒径表征:采用场发射扫描电子显微镜(SEM,NavoNanoSEM450 型,美国 FEI 公司,加速电压设定为 10 kV)和光学显微镜(OM,BX51 型,日本 Olympus 公司)对 3 种 PTFE 树脂的形貌特征进行观察。通过激光粒度分析仪(Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 公司)测试样品的粒径分布。

1.3.2 差示扫描量热分析:为表征 3 种 PTFE 树脂的微观结构差异并考察热处理对其晶体结构的影响,采用差示扫描量热仪(DSC,Q20 型,美国 TA 公司)进行热分析。取 6~10 mg 样品,在氮气气氛中执行 −20~380 ℃的加热程序,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.3 X 射线衍射分析:采用 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 Philips 公司)对结晶行为进行表征。电压 40 V,电流 30 mA,扫描范围 5°~50°(2θ),步长 0.02°,速率 5(°)/min,保持垂直入射,通过式(2)计算结晶度(X_c)

$$X_c=\frac{I_c}{I_c+I_a} \tag{2}$$

式中:I_c——结晶峰拟合积分面积;I_a——非晶峰拟合积分面积。

1.3.4 糊状挤出行为分析:为了研究 PTFE 树脂的微晶结构差异对 PTFE 糊膏糊状挤出的影响,利用活塞式毛细管流变仪(Rosand RH2000 型,德国 NETZSCH 公司)模拟了糊状挤出过程。剪切速率范围为 1~150 s^{-1},温度为 60 ℃。

1.3.5 膜材的形貌表征:采用扫描电子显微镜(加速电压设定为 5 kV)对 ePTFE 膜的微观结构进行表征。样品扫描前需喷金。

1.3.6 孔径分布和孔隙率测试:采用泡压法孔径分析仪(3H-2000PB 型,北京贝士德仪器公司)对

ePTFE 膜的孔径分布及平均孔径进行定量表征。测试前,将膜样品裁剪为直径 13 mm 的圆片,使用标准溶液(表面张力为 16 dyn/cm)充分润湿。为保障数据可靠性,每个样品均重复测试 5 次。

使用重量法测试膜孔隙率[15]。为克服 PTFE 固有的疏水性,选用正丁醇作为润湿液体,依据式(3)计算孔隙率(ε)

$$\varepsilon=\frac{m_2-m_1}{\rho V} \tag{3}$$

式中:m_1——干膜质量,g;m_2——被正丁醇饱和的膜的质量,g;ρ——正丁醇的密度,0.8097 g/cm^3;V——膜体积,cm^3。

2　结果和讨论

2.1　PTFE 树脂的形态和结构

光学显微镜分析表明,PTFE 树脂的轮廓极为相似,均由球形与棒状颗粒组成的非规则团聚体构成(Fig.1(a~c))。SEM 图像进一步揭示,每个宏观颗粒均由大量纳米级初级粒子聚集而成(Fig.1(d~f))。一般认为,这些初级粒子呈离散的“绸带状”晶体形态,其独特的长条状或球状晶体结构[16],本质上是 PTFE 在分散聚合过程中分子链紧密折叠形成的特定聚集态[17]。由于相邻带状微晶之间存在较弱的范德华力,这些微晶易于从颗粒中分离,SEM 图像证实,3 种树脂的初级微晶在尺寸和形状上高度相似。通过激光粒度仪测试得到树脂的平均粒径分别为 721.9 μm(#1),611.4 μm(#2)和 678.3 μm(#3)。

采用差示扫描量热法对 3 种 PTFE 树脂的微晶结构差异进行分析。Fig.2 为初次熔融过程的 DSC 曲线,在约 22 ℃和 31 ℃处呈现出 2 个明显的吸热峰,分别标记为 T_{m1} 和 T_{m2}。T_{m1} 归因于 PTFE 从三斜晶系向六方晶系的相转变,T_{m2} 对应于从六方晶系向

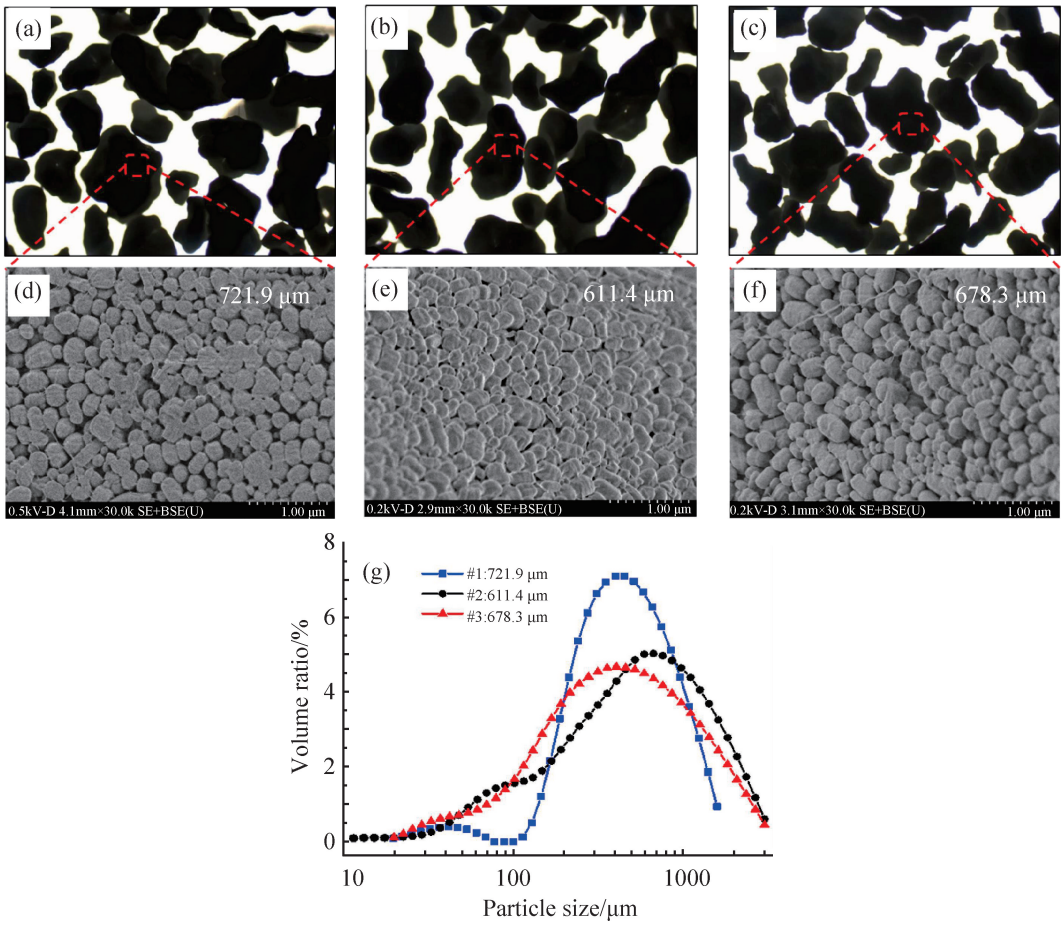


Fig. 1　Characterization of PTFE resin powders with different grades: (a~c) optical images; (d~f) SEM images for grades #1 (a, d), #2 (b, e), and #3 (c, f). (g) Particle size distributions of PTFE fine powders

假六方晶系的转变，在高于 T_{m2} 的温度下对 PTFE 进行拉伸可有效诱导原纤维生成[18]。将 T_{m1} 和 T_{m2} 对应的吸热焓值分别记作 ΔH_{m1} 与 ΔH_{m2}，从 Fig.2(b)中可以明显看出，$\Delta H_{m1\,\&\,m2}$ 的值从树脂#1 到#3 依次递减，这表明树脂#3 相较于#1 和#2 更易发生相变，且相变所需能量更低，其原因可能与#3 树脂具有较多的晶体缺陷有关。

PTFE 树脂在 345 ℃(T_{m3})出现主熔融峰，在其略低温度(约 340 ℃)伴有 1 个明显的熔融肩峰(Fig.2(c))，该双峰现象可归因于 PTFE 折叠带状晶体中 2 种结构区域的协同作用。其一是在聚合搅拌作用下形成，且存在结构缺陷的折叠区，其熔融温度较低；其二是结晶完整的未折叠区，贡献了较高的熔融峰[19]。随着树脂牌号从#1 至#3，肩峰逐渐增强，表明折叠程度增加。将主峰与肩峰分别划分为线性区域(L)和折叠区域(F)，这 2 个峰分别对应于初级粒子中层状片晶的未折叠与折叠部分(Fig.2(d))。其占比变化(Tab.1)直接反映了 PTFE 片晶折叠程度从#1 到#3 样品的递增，未折叠部分的含量随之降低，这可能与聚合过程中所受搅拌强度差异有关[20]。

将 DSC 曲线中区域 L 与 F 的吸热焓记为 ΔH_{m3}(Tab.1)，随着样品从#1 至#3，ΔH_{m3} 逐渐降低，从微观机制上看，这一现象归因于聚合过程中的强烈搅拌诱导了片晶折叠，晶体结构的完整性因而受损并

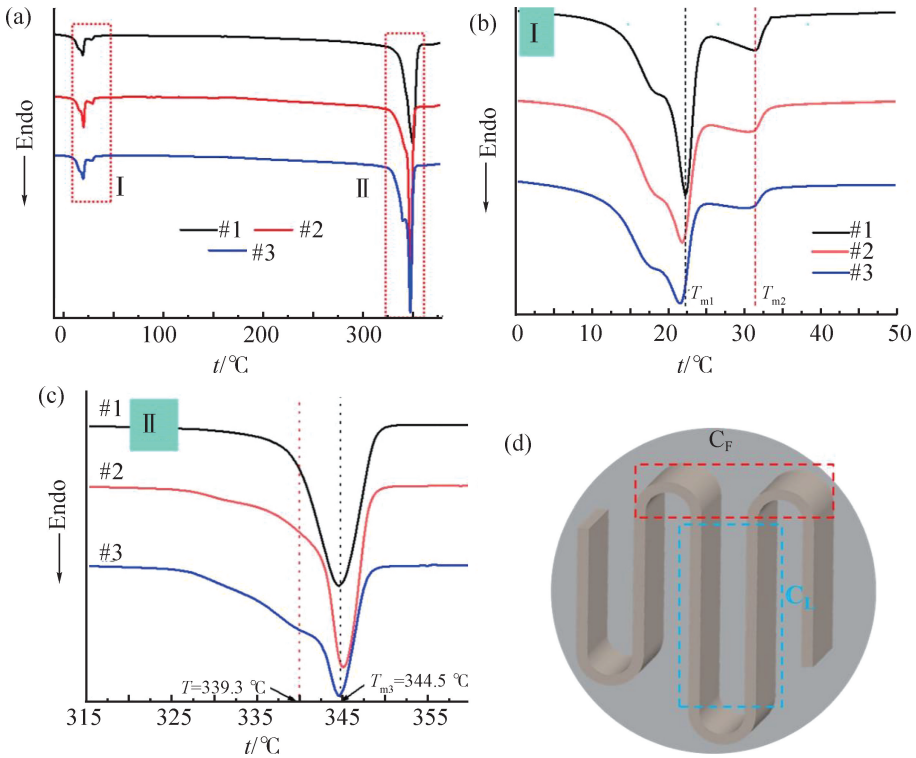


Fig. 2 Characterization of PTFE resin fine powders: (a) DSC thermograms; (b, c) enlarged sections corresponding to areas Ⅰ and Ⅱ in (a); (d) schematic diagram of the internal crystal ribbon structure

Tab. 1 Summary of data extracted from the DSC thermograms for PTFE resin powders

Sample	T_{m1}/℃	T_{m2}/℃	T_{m3}/℃	$\Delta H_{m1\,\&\,m2}$/(J·g^{-1})	ΔH_{m3}/(J·g^{-1})	Content$_F$/%	Content$_L$/%
#1	22.2	31.3	344.7	12.7	76.3	15.9	84.1
#2	21.7	31.1	344.9	11.3	75.0	27.7	72.3
#3	21.3	30.2	344.4	8.1	71.5	39.2	60.8

产生缺陷,最终表现为晶体无序度增加与熔融焓降低。此外,区域 L 熔融温度的基本相同得益于 3 种树脂晶体主体结构的高度一致性。

Fig.3 展示了 3 种 PTFE 树脂经历初次熔融后的重结晶曲线与二次熔融 DSC 曲线。所有树脂的曲线形态相似,其重结晶温度约为 315 ℃,二次熔融温度约为 326 ℃,均显著低于初次熔融温度(~345 ℃)。这一现象表明,熔融-重结晶过程彻底改变了其原始的晶体结构。与第 1 次熔融曲线相比,第 2 次熔融曲线未见肩峰,这是由于原始“绸带”状折叠片晶结构为分散聚合过程中所特有,经熔融后无法恢复。

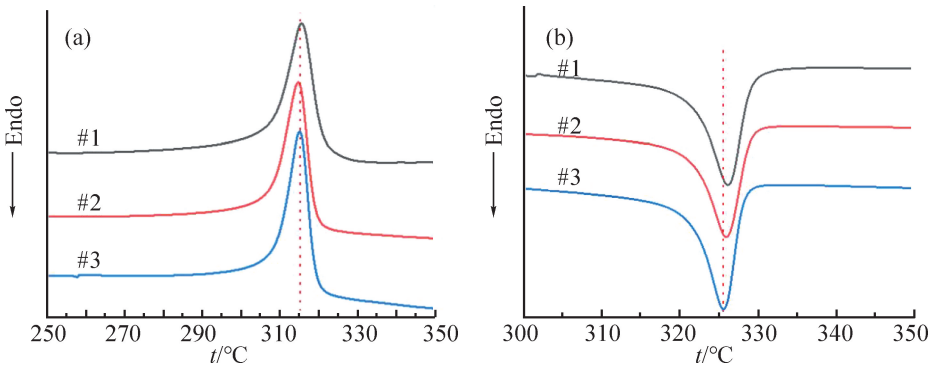


Fig. 3　DSC curves:(a) recrystallization curves of PTFE resin fine powders; (b) the second melting curves

Fig.4 为 3 种 PTFE 树脂的 XRD 图谱。所有样品的谱图形状基本一致,但随样品从#1 至#3,(100)晶面衍射峰有向低角度移动的趋势,表明其晶面间距逐渐增大。根据 XRD 数据计算得到 3 种树脂的结晶度分别为 89.5%(#1),87.8%(#2)和 84.91%(#3),呈现逐渐下降的趋势,与 DSC 首次熔融焓的变化吻合。其主要原因可归结于#3 样品经历了最为显著的晶体折叠,该过程对片晶结构造成的损伤和引入的缺陷,导致了其结晶度的降低。

2.2　聚四氟乙烯树脂的糊状挤出行为

采用活塞式毛细管流变仪模拟糊状挤出过程,分析 PTFE 微晶结构对糊膏挤出行为的影响机制。Fig.5 展示了不同牌号 PTFE 糊膏的挤出压力与剪切黏度随剪切速率的变化关系。随剪切速率增大,3 种糊膏的挤出压力因黏性阻力增加而上升,但在高剪切区趋于稳定,剪切黏度显著下降,呈现典型的高分子剪切变稀行为。糊状挤出过程可分为 2 个阶段,当糊膏在流经模具锥形收缩区时,因通道截面积减小,PTFE 初级粒子经历剧烈压实,促使相邻颗粒的无定形区分子链相互缠结。随后,在挤出加速段产生的拉伸应力作用下,这些缠结的分子链从晶区中被抽提出来,从而形成微细原纤维[21,22]。研究进一步发现,从#1 到#3 样品,PTFE 树脂表现出更低的挤出压力和剪切黏度。这是因为 PTFE 片晶的折叠程

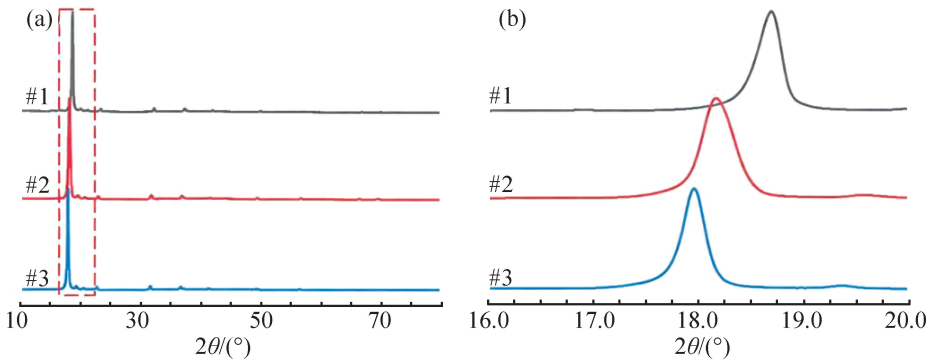


Fig. 4　XRD patterns of PTFE fine powders:(a) overview pattern; (b) magnified region showing detailed peaks

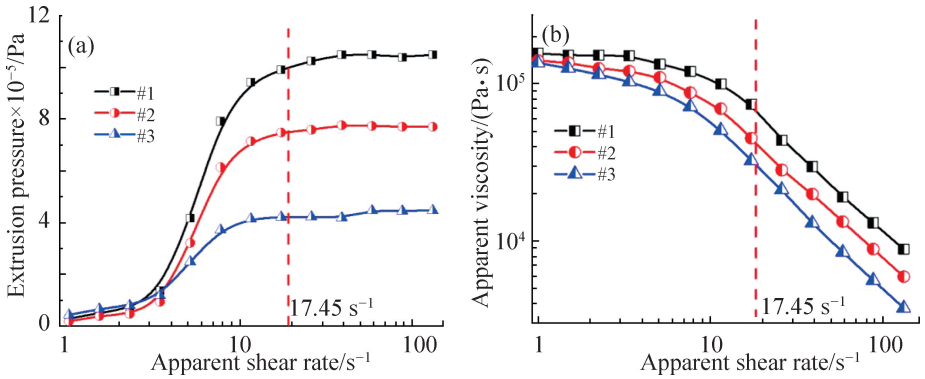


Fig. 5 Rheological behavior of PTFE paste: (a) extrusion pressure; (b) apparent viscosity as functions of apparent shear rate

度呈现递增趋势,层状结构中的缺陷增多,在糊状挤出过程中,较高的片晶缺陷削弱了分子链与晶区的结合力,使得#3 样品中的分子链在较小外力下即可被拉出。

2.3 PTFE 压延膜的拉伸应力-应变行为分析

Fig.6 为 3 种 PTFE 树脂压延膜在 200 ℃、5% s^{-1} 拉伸速率下的应力-应变曲线。图中各曲线变化趋势相似,低应变时应力迅速上升,达到屈服点后趋于稳定。3 种膜的屈服点应变分别为 38%(#1),21%(#2)和 8%(#3),呈依次递减趋势。屈服应变反映了 PTFE 压延膜微孔形成的最低拉伸要求[23],3 种薄膜的拉伸强度呈现显著差异,200 ℃的拉伸强度分别为 3.5 MPa,2.2 MPa 和 0.8 MPa,拉伸强度逐渐降低。这一趋势表明,#3 样品在 200 ℃拉伸成孔时需要克服的能量壁垒最低,更容易形成微孔结构。这源于其更高的片晶折叠度和缺陷密度,削弱了晶区对分子链的束缚,有利于在热机械拉伸过程中形成更完善的纤维网络结构[24]。

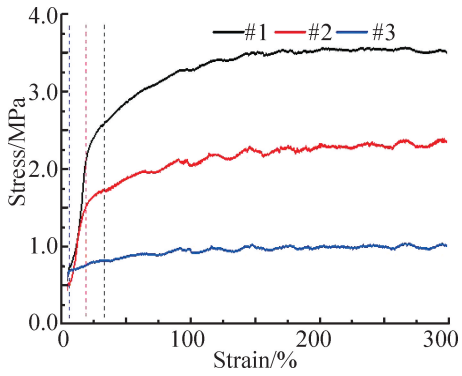


Fig. 6 Stress-strain curves of PTFE membranes

2.4 微晶结构对 ePTFE 膜微孔结构的影响分析

通过对比拉伸不同倍数的#1 与#3 压延膜,研究微晶结构对成孔性的影响(Fig.7)。结果显示,#1 膜在 20% 拉伸率下表面平整无孔(Fig.7(A));拉伸至 50% 才出现微裂缝和少量纤维;至 100%(M1-100)才形成典型的节点-纤维周期结构(Fig.7(C))。相比之下,如 Fig.7(a)所示,#3 压延膜在 20% 拉伸时(M3-20)已呈现明显微孔及纤维,并具有清晰节点-纤维结构。保持拉伸比不变的情况下,#3 样品的纤维长度更长,孔隙率更高(Fig.7(c)),表明适当的 PTFE 晶体缺陷有助于促进 ePTFE 膜的原纤化及微孔结构的形成。

Fig.8 对比了 3 种压延膜在 200 ℃、5%/s 拉伸速率下经 300% 应变制备的 ePTFE 膜的 SEM 图像。所有样品均呈现典型的节点-原纤维结构,其中节点为未拉伸的颗粒聚集体,长轴垂直于拉伸方向;原纤维自微晶区沿拉伸方向排列,形成周期性网络;中间空隙构成微孔体积,赋予膨体膜高孔隙率。3 种样品的形貌呈现出明显差异。相较于#1 膜中碎断的原纤维和破碎的节点(Fig.8(A)),从#1 到#3 样品,其 ePTFE 膜的原纤维变得更长,节点连贯性更好,周期性结构也更为显著。

Fig.9 展示了 3 种 PTFE 树脂制备的 ePTFE 膜的平均孔径与孔隙率,M1-300,M2-300 和 M3-300 分别为#1~#3 样品拉伸 300% 得到的膜。M1-300 膜的平均孔径和孔隙率分别为(0.48±0.07)μm 和 47.3%±3.5%;而 M3-300 膜增至(0.80±0.05)μm 和 58.4%±3.3%,平均孔径和孔隙率分别增加了 66% 和 23%,这证实,通过控制 PTFE 树脂结晶度和晶体缺陷有助于调控 ePTFE 膜的孔径与孔隙率。在 PTFE 压延膜

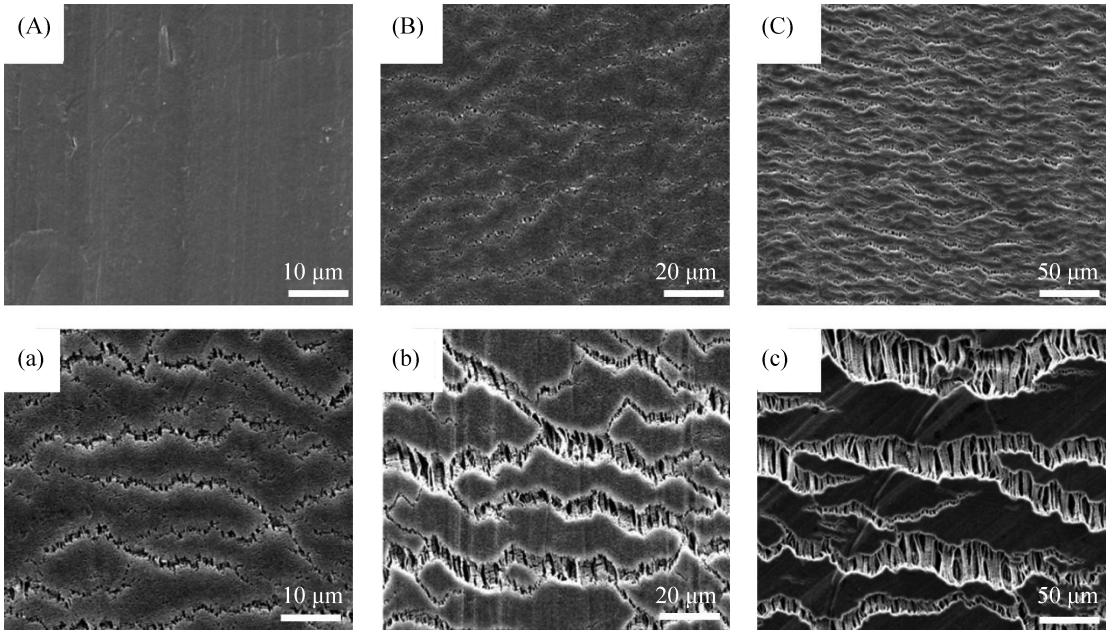


Fig. 7　SEM images of ePTFE microporous membranes with different stretching ratios ((A) and (a) 20%; (B) and (b) 50%; (C) and (c) 100%): (A~C) prepared from #1; (a~c) prepared from #3

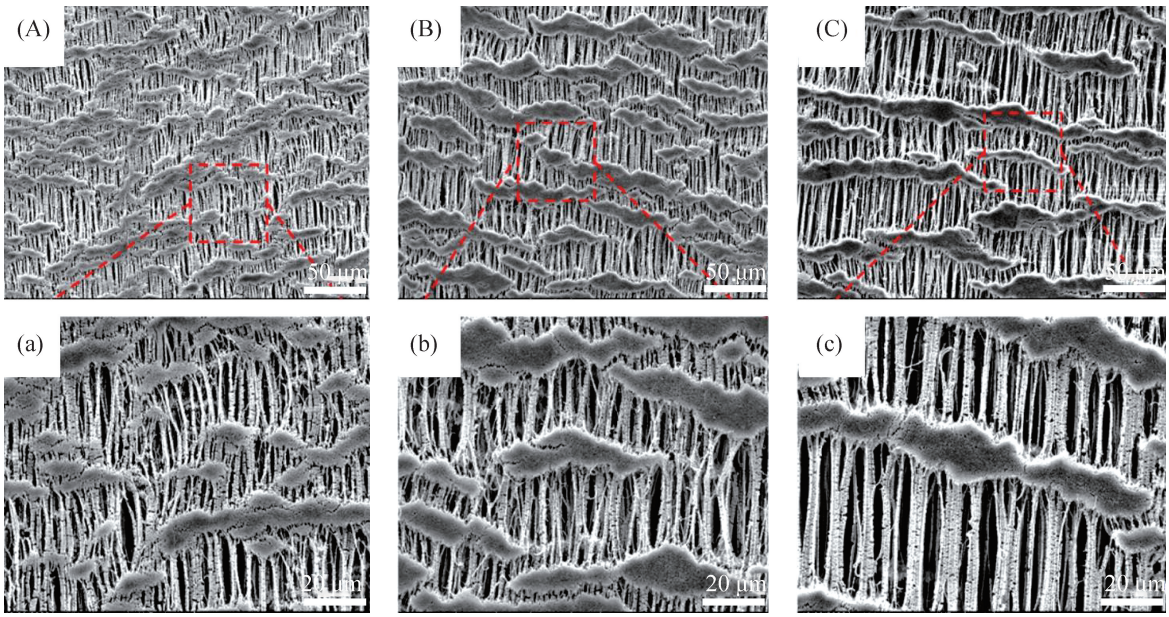


Fig. 8　Comparative SEM morphology of ePTFE membranes from different resin grades ((A~C): #1~#3; (a~c): higher magnifications)

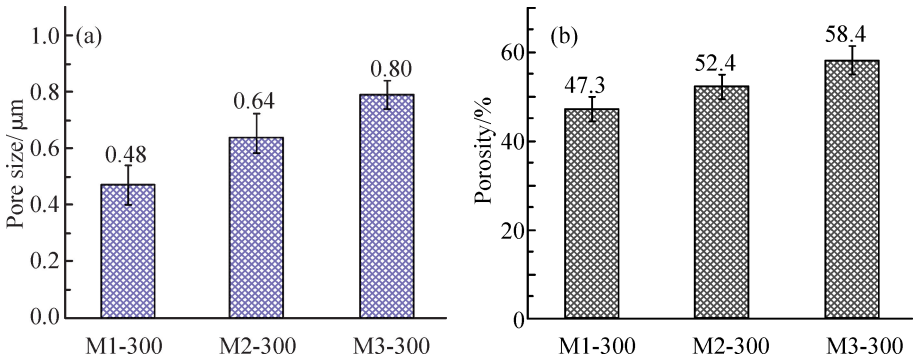


Fig. 9　(a) Average pore size and (b) porosity of ePTFE membranes

的热机械拉伸过程中，PTFE 分子链会逐步从其“绸带”状晶体结构中拉伸出来形成纤维，未被拉伸的部分则形成节点。上述研究结果证明，#3 样品中由于片晶的折叠程度较高、缺陷多，其在热拉伸过程中能够更早和更容易被拉伸形成纤维，纤维化程度加剧，更多更长的纤维使 ePTFE 膜孔隙体积占比增多，故具有更高的平均孔径和孔隙率。

3 结论

本文选取 3 种商用 PTFE 分散树脂，成功制备出具有不同形貌与孔结构的 ePTFE 膜，系统揭示了 PTFE 微晶结构与 ePTFE 膜形貌之间的内在联系。结果表明，从#1 到#3 树脂，PTFE 带状片晶的折叠程度逐渐增加，导致结晶度下降，晶体缺陷增多，使分子链更易从层状晶体中抽出，从而显著降低糊膏挤出压力和剪切黏度，同时也引起压延膜在高温时的拉伸强度与屈服应变下降。此外，晶体缺陷的增多促进了 ePTFE 膜的原纤化过程，使其在 20% 的低拉伸比下即可形成明显的节点-纤维结构，ePTFE 膜的纤维长度更长、孔隙率更高。由高缺陷 PTFE 树脂制得的 ePTFE 膜，其节点-纤维结构周期分布更规整，孔径分布更集中。通过调控初始 PTFE 的结晶度与晶体尺寸，本文实现了 ePTFE 膜孔径（0.47 ~ 0.80 μm）与孔隙率（47% ~ 58%）的定向调控，为优化 ePTFE 膜结构提供了理论与实践依据。

参考文献：

[1] Li C C, Tu Y L, Guo S Y, *et al*. Fabrication of polytetrafluoroethylene aerogels with excellent sound absorption and thermal insulation[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2025, 43: 808-818.

[2] Huang Y, Zhang G, Xu Z, *et al*. Multi-hierarchical structured PTFE membrane for liquid desiccant dewatering via membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2025, 715: 123449.

[3] Kong Y T, Gao W, Tian C L, *et al*. Sacrificial chain-engineered interfacial bonding in PTFE composite films for dielectric-mechanical performance enhancement[J]. Composites Part A, 2026, 209: 109912.

[4] 张泰然, 杨玉良, 石玉东, 等. 预成型工艺对膨体聚四氟乙烯预制件均匀性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 36-41.
Zhang T R, Yang Y L, Shi Y D, *et al*. Effect of preforming process on uniformity of expanded polytetrafluoroethylene preforms[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 36-41.

[5] 唐志鹏, 沈育才, 高政, 等. 拉伸法制备聚四氟乙烯平板膜的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1): 175-182.
Tang Z P, Shen Y C, Gao Z, *et al*. Research progress on the preparation of polytetrafluoroethylene flat films by the stretching method[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 175-182.

[6] Brown E N, Dattelbaum D M. The role of crystalline phase on fracture and microstructure evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE)[J]. Polymer, 2005, 46: 3056-3068.

[7] Ranjbarzadeh D A, Shokrollahi P, Barzin J, *et al*. Lubricant facilitated thermo-mechanical stretching of PTFE and morphology of the resulting membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 470: 458-469.

[8] Roina Y, Auber F, Hocquet D, *et al*. ePTFE-based biomedical devices: an overview of surgical efficiency[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2022, 110: 302-320.

[9] Kujawa J, Guillen B E, Arafat H A, *et al*. Raw juice concentration by osmotic membrane distillation process with hydrophobic polymeric membranes[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8: 2146-2158.

[10] Ariawan A B, Ebnesajjad S, Hatzikiriakos S G. Preforming behavior of polytetrafluoroethylene paste[J]. Powder Technology, 2001, 121: 249-258.

[11] Huang L T, Hsu P S, Kuo C Y, *et al*. Pore size control of PTFE membranes by stretch operation with asymmetric heating system[J]. Desalination, 2008, 233: 64-72.

[12] 王岩旭, 陈洋, 王丽, 等. 膨体聚四氟乙烯薄膜制备过程中的拉伸形变机理及纵向拉伸比的选择[J]. 高分子学报, 2025, 56(6): 969-980.
Wang Y X, Chen Y, Wang L, *et al*. Mechanism of tensile deformation and selection of longitudinal draw ratio in the preparation of expanded polytetrafluoroethylene film[J]. Acta Polymerica Sinica, 2025, 56(6): 969-980.

[13] 姜超, 权慧, 夏礼栋, 等. 拉伸倍率对膨体聚四氟乙烯多孔膜的结构影响研究[J]. 广东化工, 2022, 49(20): 20-22.
Jiang C, Quan H, Xia L D, *et al*. Study on the effect of stretch ratio on the structure of expanded polytetrafluoroethylene porous membranes[J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(20): 20-22.

[14] Pucciariello R, Villani V, Melting and crystallization behavior of poly (tetrafluoroethylene) by temperature modulated calorimetry[J]. Polymer, 2004, 45: 2031-2039.

[15] Matsuyama H, Teramoto M, Kudari S, *et al*. Effect of diluents on membrane formation via thermally induced phase separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82: 169-177.

[16] Song H T, Jiang W J, Wang W H, *et al*. Understanding of lubricant effects on morphological evolution and structure-property relationships in biaxially stretched polytetrafluoroethylene membranes[J]. Polymer, 2025, 334: 128727.

[17] Zhang G H, Chen Y, Sui X Y, *et al*. Nonionic surfactant stabilized polytetrafluoroethylene dispersion: effect of molecular structure and topology[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 345: 116988.

[18] Marega C, Marigo A, Causin V, *et al*. Relationship between the size of the latex beads and the solid-solid phase transitions in emulsion polymerized poly(tetrafluoroethylene)[J]. Macromolecules, 2004, 37: 5630-5637.

[19] Katoueizaheh E, Rajabinejad H, Rafferty A. Impact of sintering temperature and compression load on the crystallinity and structural ordering of polytetrafluoroethylene[J]. RSC Advances, 2025, 15: 32746.

[20] Patil P D, Feng J J, Hatzikiriakos S G. Constitutive modeling and flow simulation of polytetrafluoroethylene (PTFE) paste extrusion[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2006, 139: 44-53.

[21] Shi Y D, Hu Y, Shen J B, *et al*. Optimized microporous structure of ePTFE membranes by controlling the particle size of PTFE fine powders for achieving high oil-water separation performances[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 629: 119294.

[22] Schmidt G A, Lin Y J, Xu Y, *et al*. Viscosity characterization and flow simulation and visualization of polytetrafluoroethylene paste extrusion using a green and biofriendly lubricant[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61: 1050-1065.

[23] Kurumada K I, Kitamura T, Fukumoto N, *et al*. Structure generation in PTFE porous membranes induced by the uniaxial and biaxial stretching operations[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 149: 51-57.

[24] Wang P, Zeng C, Shen W F, *et al*. Development of the crystal structure of polytetrafluoroethylene in the forming process during paste extrusion and the effect on fiber properties[J]. Polymer, 2025, 323: 128205.

Effects of Different Microcrystalline Structures on the Morphology and Pore Structure of Expanded Polytetrafluoroethylene Membranes

Jinhua Yang[1], Yudong Shi[1], Youlei Tu[2], Xianlong Zhang[1], Chunyang Cai[3], Jiabin Shen[1], Shaoyun Guo[1]

(*1. State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute of Sichuan University, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Chengdu 610065, China; 2. College of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Zigong 643201, China*)

ABSTRACT: Expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) membranes, with their unique microstructure and porous architecture, find extensive applications in biomedicine, industrial filtration, textiles, and apparel. However, previous studies have predominantly focused on the effects of applied stress and mechanical stretching on the morphology of ePTFE membranes, neglecting the influence of the crystal structure itself on the membranes. Therefore, this study systematically investigated the effects of PTFE microcrystalline structure variations on paste extrusion behavior, high-temperature mechanical properties of calendered films, and morphological structure of ePTFE membranes using three PTFE dispersion resins with distinct microcrystalline structures. Results indicate that PTFE resins with high crystal folding and defect levels exhibit lower extrusion pressure and shear viscosity. Calendered films made with these resins require the lowest energy barrier to overcome during stretching and perforation, resulting in the lowest tensile and yield strengths. By further regulating the initial crystallinity and crystal size of PTFE, ePTFE membranes with distinct morphologies and porosity characteristics were prepared. This approach can effectively control the formation of fibrils within the ePTFE membranes, enabling the targeted design of pore size (0.47 ~ 0.8 μm) and porosity (47% ~ 58%). This study provides novel insights and methodologies for understanding the multiscale structural evolution of PTFE resin during processing, as well as the formation mechanisms and control strategies for ePTFE microporous structures.

Keywords: expanded polytetrafluoroethylene; crystalline morphology; paste extrusion; thermomechanical stretching; microporous architecture