

# 不同亲水基团亲水改性 PTFE 中空纤维膜

张浩凡\*, 宋 双, 周 明, 王清森, 陈 勇, 陈文清

(四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**为改善 PTFE 中空纤维膜表面亲水性能,扩大其在污水处理领域中的运用,采用含有磺酸基、氨基、羟基、醛基、羧基的溶液浸渍预处理,利用低温等离子体法对 PTFE 中空纤维膜进行表面亲水改性。SEM、ATR-FTIR 分析结果表明,PTFE 中空纤维膜经过不同亲水基团改性后,磺酸基、氨基、羟基、醛基、羧基成功地接枝到 PTFE 膜表面。改性后的 PTFE 中空纤维膜的接触角和出水渗透压有较大幅度下降,其中经羧基改性后的 PTFE 中空纤维膜接触角最低下降为  $52^\circ$ ,出水渗透压下降为 0.18 MPa。5 种亲水基团中,改性 PTFE 中空纤维膜最佳的亲水基团为羧基,最佳的预处理溶液为丙烯酸。

**关键词:**亲水基团;等离子体;聚四氟乙烯;丙烯酸;羧基

中图分类号:TQ325.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0106-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.024

## Modification of PTFE hollow fiber membrane by different hydrophilic groups

ZHANG Hao-fan\*, SONG Shuang, ZHOU Ming, WANG Qing-sen, CHEN Yong, CHEN Wen-qing

(College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** To improve the hydrophilicity of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane and promote its use in the field of waste water treatment, PTFE hollow fiber membrane is at first pretreated by dipping in the solution containing sulfonic group, amino group, hydroxy group, aldehyde group and carboxy group, then modified into ones with hydrophilic surfaces by low temperature plasma method. The results from SEM and ATR-FTIR analysis show that after modification by different hydrophilic groups, the related group is successfully grafted onto the surface of PTFE membrane. Both the contact angle and water effluent osmotic pressure of the modified PTFE hollow fiber membrane decrease greatly than that before modification. The contact angle of the PTFE hollow fiber membrane modified by carboxyl is the lowest, dropping to  $52^\circ$ , and the water effluent osmotic pressure decreases to 0.18 MPa. Among the five hydrophilic groups, carboxyl is the best hydrophilic group for modifying PTFE hollow fiber membrane, and acrylic acid containing solution is the best pretreatment solution.

**Key words:** hydrophilic group; plasma; polytetrafluoroethylene; acrylic acid; carboxyl

聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)良好的化学稳定性、耐高温性和电绝缘性等特性,使其成为膜技术领域理想的材料。近年来,随着膜分离技术的发展,聚四氟乙烯中空纤维膜和平板膜广泛应用于膜蒸馏、燃料电池、环保等领域<sup>[1-7]</sup>。但由于 PTFE 对称的分子结构,使其表面张力和摩擦系数很低,表面疏水性高,使 PTFE 膜在水处理领域应用受到很大约束。

目前,PTFE 中空纤维膜表面改性的主要方法有物理改性法<sup>[8-9]</sup>、化学改性法<sup>[10-11]</sup>、高能辐射接枝法<sup>[12-13]</sup>、等离子体处理法<sup>[14-15]</sup>。低温等离子体法是利用各种惰性气体或者非惰性气体放电产生大量带电粒子和中性粒子轰击 PTFE 表面分子,致化学键活化,与自由基结合,引入亲水基团,从而改善 PTFE 膜表面亲水性能。低温等离子体中各种活性因子与材料表面是一个能量直接转移的过程,其作

用深度仅为几个单分子层,与其他亲水改性方法相比,对材料本身的力学强度损害小,同时处理过程不会产生其他二次污染,节能环保。目前,科研人员采用低温等离子体法做了多种 PTFE 膜改性方面的研究<sup>[16-19]</sup>,但离工业应用还有一定距离。

笔者选取带有不同基团的亲水性材料,采用浸渍预处理和低温等离子体对 PTFE 中空纤维膜进行表面改性。并从静态接触角、红外图谱、表面形貌等方面探讨了不同亲水基团改性 PTFE 中空纤维膜对其表面亲水性、渗透压等影响,从而得到改性 PTFE 中空纤维膜最佳的亲水基团和预处理溶液。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及药品

聚四氟乙烯中空纤维膜,采用混料—挤出一拉伸烧结的方法自制,孔径为  $0.5 \mu\text{m}$ ;十二烷基磺酸

钠(SDS)、乙二胺(EDA)、聚乙烯醇(PVA)、戊二醛(GA)、丙烯酸(AA)等试剂皆为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品与处理

PTFE 中空纤维膜具有强疏水性。为了增加 PTFE 中空纤维膜对亲水基团溶液的吸附性能,将其置于异丙醇溶液中浸渍 30 min。然后再浸渍在质量分数为 18% SDS( $-\text{SO}_3\text{H}$ )、18% EDA( $-\text{NH}_2$ )、18% PVA( $-\text{OH}$ )、18% GA( $-\text{CHO}$ )、18% AA( $-\text{COOH}$ )水溶液中 7 h,浸渍过程保持密闭,防止溶液挥发。

设置 1 组对照样,不进行任何浸渍预处理,然后与经亲水基团溶液浸渍的 PTFE 中空纤维膜进行等离子体处理。处理条件以及样品编号如表 1 所示。

表 1 预处理条件以及样品编号

编号	处理条件	预处理液质量分数/%
0 <sup>#</sup>	原膜	0
1 <sup>#</sup>	N <sub>2</sub> 等离子体	0
2 <sup>#</sup>	SDS+N <sub>2</sub> 等离子体	18
3 <sup>#</sup>	EDA+N <sub>2</sub> 等离子体	18
4 <sup>#</sup>	PVA+N <sub>2</sub> 等离子体	18
5 <sup>#</sup>	GA+N <sub>2</sub> 等离子体	18
6 <sup>#</sup>	AA+N <sub>2</sub> 等离子体	18

### 1.2.2 等离子体处理

用低温等离子体处理系统(BTF-1200C-S-SL,安徽贝意克设备技术有限公司生产)进行等离子体实验。将上述预处理后的样品放入反应室内的石英支架上,保证中空纤维膜处于悬空状态。等离子体处理的 N<sub>2</sub> 气体流量为 0.2 Nm<sup>3</sup>/h,处理功率为 200 W。

### 1.2.3 清洗 PTFE 中空纤维膜

将经低温等离子体处理的 PTFE 中空纤维膜置于 40℃ 蒸馏水中搅拌清洗 12 h,以洗去样品表面吸附的单体、聚合物,并进行充分干燥处理。

## 1.3 性能测试和结构表征

### 1.3.1 静态接触角测试

利用接触角测量仪(DSA25S 型,德国 Kruss 公司生产)测量 PTFE 中空纤维膜改性前后接触角,以接触角来表征处理前后样品亲水性能的变化。

### 1.3.2 红外图谱测试

利用衰减全反射傅里叶红外光谱仪(IRAffinity-

1S 型,日本岛津公司生产)对改性前后 PTFE 中空纤维膜表面的化学结构进行分析。样品测试采用衰减全反射红外光谱法,扫描范围为 4 500~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 40 次。

### 1.3.3 表面形貌测试

利用扫描电子显微镜(JSM-7500F 型,日本电子 JEOL 公司生产)观察亲水改性前后 PTFE 中空纤维膜表面的微观形貌。由于 PTFE 具有良好的电绝缘性,为了增强导电性能,采用喷金镀膜法对样品进行导电处理。

### 1.3.4 出水渗透压测试

利用自制的仪器测试改性前后 PTFE 中空纤维膜表面出水渗透压。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTFE 中空纤维膜亲水改性前后润湿性变化

不同亲水基团改性后的 PTFE 中空纤维膜接触角如表 2 所示。由表 2 可以看出,PTFE 中空纤维膜原膜接触角为 121.0°,而经不同亲水基团改性后的 PTFE 中空纤维膜接触角有较大幅度下降。经质量分数为 18% AA 改性后的 PTFE 中空纤维膜接触角下降最低,为 52°。

表 2 PTFE 中空纤维膜改性前后静态接触角

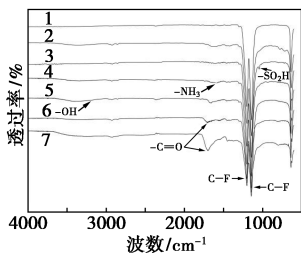
编号	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
接触角/(°)	121.0	104.3	110.6	104.8	92.8	81.0	52.3

只经等离子体处理后的 PTFE 膜接触角为 107.3°,亲水效果强于经 SDS 改性后的 PTFE 膜,这是由于 SSD 中除了亲水基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 外,还拥有大量的甲基,造成膜表面 C 自由基与甲基接枝,从而影响了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 接枝效率,导致经 SDS 改性后的 PTFE 膜亲水效果差。EDA、PVA 溶液在 PTFE 中空纤维膜表面形成的亲水涂层相对较厚,不利于等离子体轰击膜表面,造成活性中心数量较少,接枝效率降低。GA 化学性质较为活泼,在一定条件下会发生自聚反应,生成不饱和多聚物,并且自聚合程度随着浓度的增加而增大,这直接减少了参与接枝反应的活性单体的数量,而且溶液黏度也会增大,不利于后续低温等离子体对膜表面的处理。EDA、PVA、GA 改性后的 PTFE 中空纤维膜都有一定效果,但由于溶液自身性质的影响,造成整体接枝效率不高,亲水改性效果差。与上述 4 种含有不同亲水基团的浸渍溶液相比,经过 AA 改性后的 PTFE 中空纤维膜改性效果最好,主要原因为:①AA 溶于水能产生大

量的羧基,羧基显负电性。等离子体处理时,PTFE 膜表面活化的 C 自由基显正电,活化的 C 自由基容易与羧基形成共价键,将大量羧基引入 PTFE 膜表面。②AA 作为最简单的不饱和羧酸,无黏性,在 PTFE 中空纤维膜表面形成的涂膜较薄,有助于等离子体处理 PTFE 膜表面,使生成的 C 自由基及时与活性基团发生接枝反应。

### 2.2 PTFE 中空纤维膜亲水改性前后表面化学特性变化

经过 SDS、EDA、PVA、GA、AA 改性后的 PTFE 中空纤维膜 ATR-FTIR 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,PTFE 中空纤维原膜在  $1\ 149\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 210\ \text{cm}^{-1}$  处出现的特征峰为 C—F 的对称和非对称键伸缩振动峰。只经等离子体处理的 PTFE 膜在  $1\ 360$ 、 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$  处出现了新的伸缩振动峰,推测是由  $\text{N}_2$  等离子体气氛与 PTFE 中空纤维膜表面 C 自由基接枝,在  $1\ 310\ \text{cm}^{-1}$  形成 C—N 的振动峰,  $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$  形成 N—H 的振动峰。经过 SDS 改性后的 PTFE 膜在  $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$  处出现  $-\text{SO}_3\text{H}$  伸缩振动峰。PVA 改性后的 PTFE 膜在  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$  附近出现  $-\text{OH}$  伸缩振动峰。EDA 改性后的 PTFE 膜在  $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$  处出现了  $-\text{NH}_2$  特征吸收峰。GA、AA 改性后的 PTFE 中空纤维膜在  $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  出现  $-\text{C}=\text{O}$  伸缩振动峰。表明经过不同基团改性后,PTFE 中空纤维膜表面成功接枝了亲水基团  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 。



1—原膜;2— $\text{N}_2$  等离子体;3—SDS+ $\text{N}_2$  等离子体;  
4—EDA+ $\text{N}_2$  等离子体;5—PVA+ $\text{N}_2$  等离子体;  
6—GA+ $\text{N}_2$  等离子体;7—AA+ $\text{N}_2$  等离子体

图 1 不同亲水基团改性后 PTFE 中空纤维膜 红外光谱图

ATR-FTIR 图谱中,PTFE 膜表面接枝的亲水基团伸缩振动峰的强度不同,表明不同亲水基团在等离子体处理时发生的接枝效率不同。这是由于亲水基团溶液形成一层亲水涂层,附着在 PTFE 膜表面和微孔内。不同亲水基团所形成的涂层厚度不同,导致等离子体处理 PTFE 中空纤维膜表面时 C—F

键断裂不同,从而影响了亲水基团的接枝效率。

### 2.3 PTFE 中空纤维膜亲水改性后表面微观形貌分析

经不同亲水基团改性后的 PTFE 中空纤维膜 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,未经处理的样品膜结点-纤维结构清晰,纤维光滑较细。经过不同亲水基团改性后的 PTFE 中空纤维膜表面均出现了亲水性物质附着的现象,表明 PTFE 膜经过改性后,亲水基团接枝到膜表面。

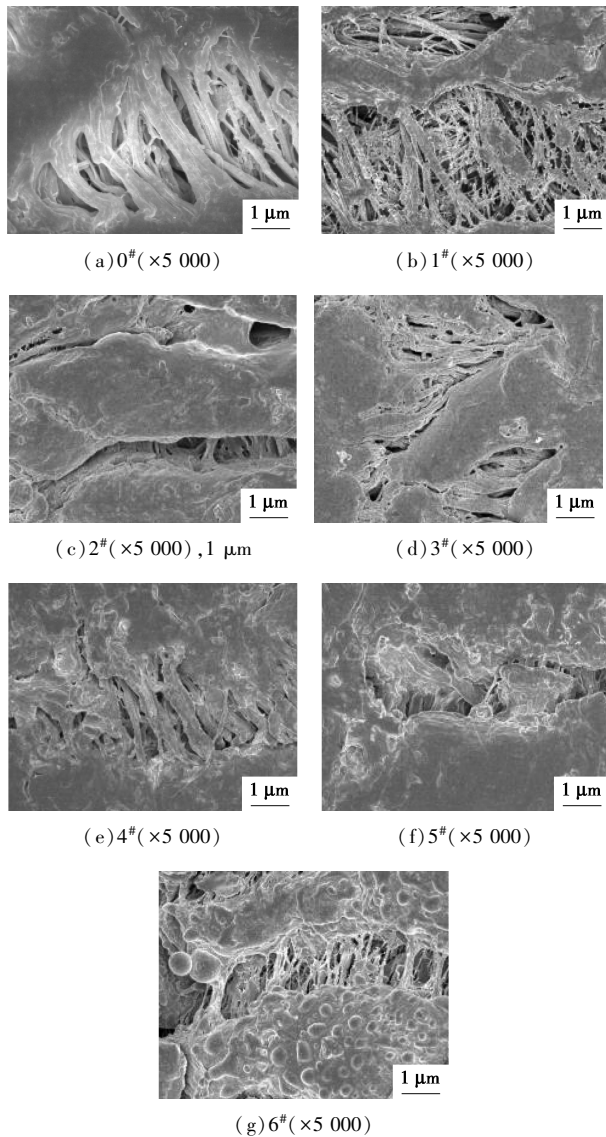


图 2 不同亲水基团改性对 PTFE 中空纤维膜 外表面形貌影响

PTFE 膜经过不同亲水基团改性后亲水性能虽然大幅度提高,但是在低温等离子体照射下,亲水基团溶液自聚合、粘附在 PTFE 中空纤维膜表面的“纤维-结点”结构上,造成改性后的 PTFE 膜表面形成的亲水性薄膜层不均匀,导致 PTFE 中空纤维膜表

面孔隙率下降。而只经过等离子体处理的PTFE膜表面没有亲水涂层所覆盖,改性后仍能保持较高的孔隙率。

## 2.4 PTFE中空纤维膜亲水改性后出水渗透压测试

PTFE中空纤维膜亲水改性前后出水渗透压数据如表3所示。由表3可以看出,改性前的PTFE中空纤维膜出水渗透压较高,经过亲水改性后的PTFE中空纤维膜出水渗透压出现不同程度下降。经过AA改性后的PTFE中空纤维膜的出水渗透压下降最大,与原膜的出水渗透压相比,下降了47%。PTFE中空纤维膜原膜疏水性较强,仅通过自由扩散作用水分子很难透过中空纤维膜,必须施加很大压力才能够使水分子通过功能层。而改性后的PTFE中空纤维膜表面含有大量亲水基团,极易与水分子形成氢键,对水分子表现出较强的亲和力。因此,对经过亲水改性的中空纤维膜只需要施加较小的压力就能够使水分子透过功能层。根据表2和表3综合分析可知,改性后的PTFE中空纤维膜表面的亲水性与出水渗透压呈现正相关关系,表面亲水性越好,其出水渗透压就越低。

表3 PTFE中空纤维膜亲水改性前后出水渗透压数据

编号	0 <sup>#</sup>	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>
出水渗透压/MPa	0.34	0.27	0.27	0.27	0.26	0.24	0.18

## 3 结论

经过不同亲水基团改性后,PTFE中空纤维膜表面亲水性能大幅度提高。5种亲水基团中,经羧基改性后的PTFE中空纤维膜亲水效果最好,接触角为52°,出水渗透压为0.18 MPa。实验条件下,最佳的预处理溶液为丙烯酸,亲水改性的最佳基团为羧基。

## 参考文献

[1] 袁宁辉,纪仲光,杨丽梅,等.基于PTFE中空纤维膜的多元重金属溶液膜蒸馏探索研究[J].稀有金属,2017,41(2):184-189.  
 [2] 侯成成,黄磊,黄斌香.PTFE微孔薄膜在油水分离中的应用研究[J].水处理技术,2013,39(6):73-76.  
 [3] 翁美玲.新型水刺PPS/PTFE复合工业过滤材料的研发[D].上海:东华大学,2012.  
 [4] Li Yunfeng, Kan Huang, Joshua D MacGregor, *et al.* The role of PTFE in cathode transition layer in aqueous electrolyte Li-Air battery[J].Electrochimica Acta,2016,191:996-1000.

[5] Lu Shanfu, Xiu Ruijie, Xu Xin, *et al.* Polytetrafluoroethylene (PTFE) reinforced poly(ethersulphone)-poly(vinyl pyrrolidone) composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J].Journal of Membrane Science,2014,464:1-7.  
 [6] 秦英杰,刘晶,刘立强.聚四氟乙烯中空纤维多效膜蒸馏过程用于非挥发性溶质水溶液的深度浓缩.2015年中国化工学会年会论文集[C].中国化工学会,2015:9.  
 [7] Lin Aiguo, Shao Shuai, Li Huazhou. Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater[J].Journal of Membrane Science,2011,371(1-2):286-292.  
 [8] Xu Qing, Yang Yang, Wang Xiaozu, *et al.* Atomic layer deposition of alumina on porous polytetrafluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances [J]. Journal of Membrane Science,2012,415-416(10):435-443.  
 [9] Wang Feng, Zhu Hailin, Zhang Huapeng, *et al.* Effect of surface hydrophilic modification on the wettability, surface charge property and separation performance of PTFE membrane [J]. Journal of Water Process Engineering,2015,8:11-18.  
 [10] Wang Shifang, Li Juan, Suo Jinping, *et al.* Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film by a simple chemical oxidation treatment[J].Applied Surface Science,2010,256:2293-2298.  
 [11] 梅德俊.PTFE平板膜的亲水改性研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.  
 [12] Xi Zhe-yu, Xu Youyi, Zhu Liping, *et al.* Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers [J]. Journal of Membrane Science, 2009,339(1):33-38.  
 [13] 李会.聚四氟乙烯的辐射接枝改性及其分散稳定性能[D].湘潭:湘潭大学,2016.  
 [14] Xu Qing, Yang Yang, Yang Jie, *et al.* Plasma activation of porous polytetrafluoroethylene membranes for superior hydrophilicity and separation performances via atomic layer deposition of TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Membrane Science,2013,443(443):62-68.  
 [15] 郝致远,汲胜昌,宋莹.氩离子体射流对聚四氟乙烯表面改性的研究[J].西安交通大学学报,2014,(4):59-67.  
 [16] 何欣钟.聚四氟乙烯低温等离子体接枝改性及无钼化学镀铜[D].上海:中国科学院研究生院(上海应用物理研究所),2016.  
 [17] Lai ChengLee, Liou Reymay, Chen Shihhsiung, *et al.* Preparation and characterization of plasma-modified PTFE membrane and its application in direct contact membrane distillation [J]. Desalination,2011,267:184-192.  
 [18] 陈亏,高晶,俞建勇,等.低温等离子体处理及丙烯酸接枝改性膨化聚四氟乙烯薄膜[J].化工学报,2011,62(4):1170-1176.  
 [19] Yun Chulwoo, Chen Ying, Leonard D Tijinga, *et al.* CF<sub>4</sub> plasma-modified omniphobic electrospun nanofiber membrane for produced water brine treatment by membrane distillation[J].Journal of Membrane Science,2017,529:234-242. ■