

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.006

亲水性PTFE中空纤维膜的制备及其性能

梁琳^{1,2}, 涂方祥^{1,2}, 李灵知¹, 王晓飞^{1,2}, 张小平³, 孙美娟¹, 伍柳依², 邹楠煌²

(1. 桂润环境科技股份有限公司, 南宁 530200; 2. 南宁市聚四氟乙烯膜污水处理工程技术研究中心, 南宁 530200;

3. 广西小城镇污水治理工程技术研究中心, 南宁 530200)

摘要: 为提高聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜的亲水性, 以聚乙烯醇(PVAL)与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的混合溶液为亲水剂, 戊二醛(GA)溶液为交联剂, 采用表面涂覆交联改性的方法制备亲水性PTFE中空纤维膜。从纯水通量与表面亲水性的测试结果可以看出, 制备的PTFE中空纤维膜具有良好的亲水性能, 改性后膜通量为1 037 L/(m²·h), 膜接触角为53.6°, 接触角降为0°消耗的时间为1.5 s。从扫描电子显微镜与衰减全反射傅里叶变换红外光谱可以明显看出, 经过PVAL/PVP/GA表面涂覆交联改性后, PTFE中空纤维膜表面含有羟基官能团, 使膜丝具有一定优异的亲水性能。羟基成功地附着在PTFE中空纤维膜表面。从模拟人工加速清洗可以看出, 改性后的PTFE中空纤维膜在经过10 d强碱(pH=13)、强酸(pH=1)和氧化剂(5 000 mg/L NaClO)的清洗下还保持的不同的性能, 其通量分别降为478, 521, 152 L/(m²·h), 表面接触角分别提高为90°, 76.5°, 94°, 接触角降为0°消耗的时间分别为4, 3.2, 45 s。

关键词: 聚四氟乙烯; 中空纤维膜; 聚乙烯醇; 亲水改性; 耐化学性

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0032-05

Preparation and Properties of Hydrophilic PTFE Hollow Fiber Membrane

Liang Lin^{1,2}, Tu Fangxiang^{1,2}, Li Lingzhi¹, Wang Xiaofei^{1,2}, Zhang Xiaoping³, Sun Meijuan¹, Wu Liuyi², Zou Nanxuan²

(1. Guirun Environmental Technology Co., Ltd., Nanning 530200, China;

2. Nanning PTFE Membrane Sewage Treatment Engineering Technology Research Center, Nanning 530200, China;

3. Guangxi Small Town Sewage Treatment Engineering Technology Research Center, Nanning 530200, China)

Abstract : To improve the hydrophilicity of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes, a mixed solution of polyvinyl alcohol (PVAL) and polyvinyl pyrrolidone (PVP) was used as a hydrophilic agent, and glutaraldehyde (GA) solution was used as a crosslinking agent. A surface coating crosslinking modification method was used to prepare hydrophilic PTFE hollow fiber membranes. From the test results of pure water flux and surface hydrophilicity, it can be seen that the prepared PTFE hollow fiber membrane has good hydrophilicity. After modification, the membrane flux is 1 037 L/(m²·h), the membrane contact angle is 53.6°, and the time required to reduce the contact angle to 0° is 1.5 seconds. By scanning electron microscopy and Fourier transform attenuated total reflection infrared spectroscopy, it can be clearly seen that after surface coating and cross-linking modification of PVA/PVP/GA, the surface of PTFE hollow fiber membrane contains hydroxyl functional groups, making the membrane filaments have certain excellent hydrophilicity. After the simulated artificial accelerated cleaning, it can be seen that the modified PTFE hollow fiber membrane maintains different performance after 10 days of cleaning with strong alkali (pH=13), strong acid (pH=1), and oxidant (5 000 mg/L NaClO). Its flux decreases to 478, 521 L/(m²·h), and 152 L/(m²·h), respectively. The surface hydrophilicity increases to 90°, 76.5°, and 94°, and the contact angle decreases to 0°, taking 4, 3.2, 45 s, respectively.

Keywords : polytetrafluoroethylene ; hollow fiber membrane ; polyvinyl alcohol ; hydrophilic modification ; chemical resistance

聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜因其优异耐腐蚀性、耐高温性和良好的力学性能而优于其他

膜材料, 适合处理高污染废水。然而PTFE膜固有的强疏水性阻碍了其在水处理中的应用, 因此对

基金项目: 中央引导地方科技发展资金项目库项目(20223231)

通信作者: 涂方祥, 博士, 主要研究方向为环境工程管理

收稿日期: 2023-10-10

引用格式: 梁琳, 涂方祥, 李灵知, 等. 亲水性PTFE中空纤维膜的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 32-36.

Liang Lin, Tu Fangxiang, Li Lingzhi, et al. Preparation and properties of hydrophilic PTFE hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 32-36.

PTFE膜的改性是非常有必要的。亲水性是固体表面的一种固有性质,由表面化学和表面几何结构的协同作用决定。设计亲水表面已被证明是提高膜防污能力的有效方法^[1]。获得亲水性PTFE膜尤其是耐化学清洗的亲水性PTFE膜是非常关键的。目前已报道的亲水改性方法主要有湿化学法^[2-3]、等离子体处理法^[4-5]、辐射接枝法^[6-7]、表面包覆法^[8-11]等。湿化学、等离子体处理和辐射接枝是通过断裂C—F键形成含氧基团来实现的,这些方法会导致PTFE主链自降解而被破坏。表面涂层由于其操作简单方便,表面污染物易于去除等特点而得到广泛应用^[12]。

其中,郭玉海等^[13]研究的“藤缠树”机制使改性后的PTFE膜拥有持久亲水性。Tang等^[14]研究膜表面矿化改性,发现改性后的PTFE膜表现出优异的亲水性和耐油性,但在耐化学腐蚀性试验中没有进行更深的探索。刘婉婷等^[15]通过界面浸渍和交联反应将聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基三乙氧基硅烷)预聚物交联作用在PTFE中空纤维膜上,制得的亲水膜(C-PTFE)具有超亲水性和防污染性能。在化学药剂人工加速清洗的情况下,改性后的膜在连续浸泡两周后仍保持稳定的亲水性和完整的化学结构。

笔者通过表面涂覆交联机制,制备亲水PTFE中空纤维膜,通过强酸(pH=1)、碱(pH=13)和氧化剂(5 000 mg/L)溶液进行人工加速清洗,测试其表面接触角、滴龄(接触角降为0°消耗的时间)、纯水通量,评价PTFE中空纤维膜亲水化学稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

疏水PTFE中空纤维膜:外径2.2 μm、孔径0.25 μm、平均断裂拉伸强力>100 N、平均断裂伸长率>30%,桂润环境科技股份有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):PVP-K30,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

聚乙烯醇(PVAL):醇解度98%~99%(mol/mol),上海麦克林生化科技股份有限公司;

戊二醛(GA):含量>50%,成都市科隆化学品有限公司;

无水乙醇、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、5.5%次氯酸钠(NaClO)溶液:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;

纯水:自制。

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):escan Mira4型,泰斯肯贸易(上海)有限公司;

接触角测试仪:JD2000D1型,上海中晨数字技术设备有限公司;

衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)仪:Niolet iN10型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.3 实验步骤

由于PTFE中空纤维膜表面能低,干膜的润湿性较差,为了确保改性的顺利进行,需提前润湿干膜。将未改性纤维膜放入无水乙醇中浸泡12 h。

称取5 g PVAL与1.25 g的PVP,倒入500 mL烧杯中,加入484.75 g纯水,80 °C搅拌溶解,配置成质量分数为1%的PVAL混合溶液。

疏水PTFE中空纤维膜用无水乙醇浸泡12 h直至透明,将疏水PTFE中空纤维膜膜丝放入1wt% PVAL混合溶液中浸泡0.5 h,取出再放入5% GA溶液(pH值3~4)中浸泡1 h,取出自来水清洗浸泡6 h,室温晾干。

1.4 测试与表征

(1)纯水通量测试。

使用自制的水通量测试装置测试亲水改性后PTFE中空纤维膜的通量,温度(25±0.5)°C,压力0.02 MPa。

水通量的计算公式见公式(1)。

$$J=V/(S \cdot t) \quad (1)$$

式中: J ——通量, L/(m²·h);

V ——透过液体积, L;

S ——中空纤维膜有效面积, m²;

t ——过滤时间, h。

(2)PTFE中空纤维膜表面化学分析。

利用ATR-FTIR测试,分析改性前后膜表面官能团组成的变化。验证PTFE中空纤维膜被PVAL改性后,表面化学成分发生改变,引入了新的基团。

在干燥的环境中,将ATR附件置于光谱仪的光路中,扫描空气背景,将样品表面紧贴于ATR附件的晶体面上,然后采集样品的FTIR光谱,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数为32次,测试波数范围为500~4 000 cm⁻¹。

(3)PTFE中空纤维膜表面形态。

使用高性能SEM观察PTFE中空纤维膜在改性

前后表面形貌发生的变化。由于PTFE具有极强的电绝缘性,为方便测试,将样品喷金时间设置为2 min。

(4)表面湿润性。

表面润湿性是固体表面的重要特性,指液体在材料表面铺展扩散的能力,通常用接触角来表征。物体表面接触角小于 90° 时为亲水表面;当其大于 90° 时,为疏水表面。

使用接触角测量仪测量样品改性前后静态水接触角的大小,表征亲水性的变化。

(5)膜丝耐化学腐蚀性评价。

对改性后的PTFE中空纤维膜,按照典型清洗条件,浸泡10 d,膜丝浸泡酸、碱、氧化剂浓度表列于表1,按照表1的浓度进行实验,每隔两天取出样品,用接触角测试仪测试其表面亲水性及滴龄,用纯水通量测试装置查看其通量变化。

表1 膜丝浸泡酸、碱及氧化剂浓度表

试剂	试剂参数
NaOH	pH值为 (1.0 ± 0.1)
HCl	pH值为 (13.0 ± 0.1)
NaClO	按GB/T 38908-2020附录B的规定配置,游离氯质量浓度为 $(5\ 000 \pm 100)\text{mg/L}$

2 结果与讨论

2.1 疏水PTFE中空纤维膜改性前后表面的化学分析

图1为亲水改性前后的PTFE中空纤维膜的FTIR图谱。由图1可知,在 $1\ 201$ 、 $1\ 146$ 、 638 、 553 cm^{-1} 和 499 cm^{-1} 处观察到明显的特征吸收峰,上述吸收峰主要与PTFE基体材料相关。其中 $1\ 201\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 146\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要为PTFE分子的F—C—F伸缩振动模式; 638 cm^{-1} 处的分裂峰形与F—C—F面外摇摆振动模式相关; 553 cm^{-1} 处的吸收峰是F—C—F剪式振动模式;而 499 cm^{-1} 处的吸收峰主要与F—C—F面内摇摆振动模式相关。

与未改性的PTFE中空纤维膜相比,改性后的

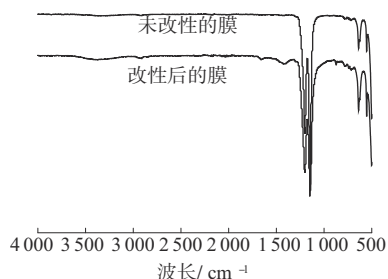
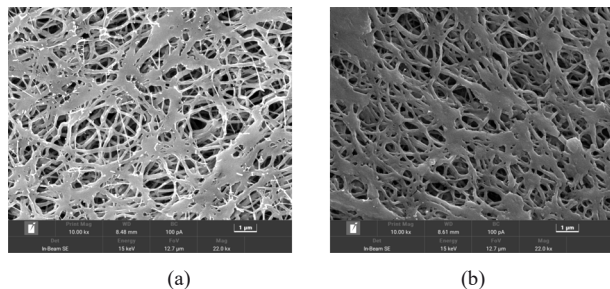


图1 PTFE中空纤维膜改性前后表面的ATR-FTIR

PTFE中空纤维膜在 $3\ 384$ 、 $2\ 849$ 、 $2\ 921$ 、 $1\ 412$ 、 $1\ 654\text{ cm}^{-1}$ 处观察到特征吸收峰。其中 $3\ 384\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要为PVAL中—OH伸缩振动模式,该处强度及峰形变化与样本氢键体系密切相关;在 $2\ 849\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 921\text{ cm}^{-1}$ 处的分裂峰形与PVAL材料中亚甲基的对称/反对称伸缩振动模式相关, $1\ 412\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与C—H伸缩振动模式相关; $1\ 654\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与C=O伸缩振动模式相关。上述特征峰的出现表明PTFE中空纤维膜上成功修饰了PVAL、PVP与GA材料。

2.2 疏水PTFE中空纤维膜改性前后表面形态的分析

图2为亲水改性前后PTFE中空纤维膜的照片。由图2可知,未经亲水改性的中空纤维膜具有微原纤—结点的网状结构,经过PVAL混合溶液交联改性后,膜的表面出现了细丝状及颗粒包覆,PVAL具有一定的黏度,PTFE中空纤维膜在溶液中浸泡后在其表面形成了亲水性包覆层,与GA交联反应后,更加牢固地附着在膜内外。

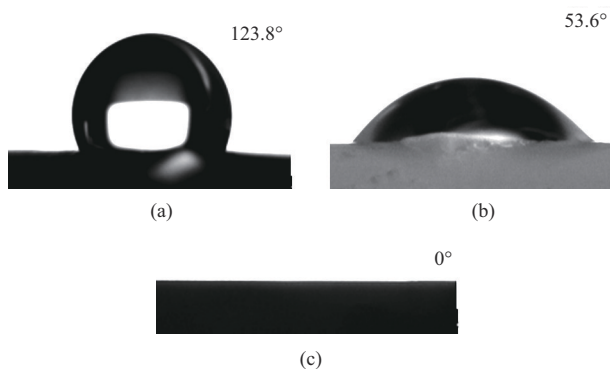


a—空白样; b—改性后

图2 亲水改性前后PTFE中空纤维膜SEM照片

2.3 疏水PTFE中空纤维膜改性前后表面湿润性分析

图3为改性前后PTFE中空纤维膜接触角测试照片。由图3可见,未改性的原始PTFE中空纤维表



a—改性前;b—改性膜丝表面接触角;c—改性后膜丝润湿1.5 s后

图3 亲水改性前后PTFE中空纤维膜接触角照片

面亲水性接触角为 123.8° ,表现为疏水性,改性后PTFE中空纤维膜表面亲水性接触角为 53.6° ,表现为亲水性且水滴在1.5 s内消失,其接触角降至 0° 。说明亲水基团成功包覆在PTFE中空纤维膜内,使膜具有了较强的亲水性能。

2.4 PTFE中空纤维膜改性前后纯水通量及耐化学腐蚀性分析

对原始疏水PTFE中空纤维膜和改性后PTFE中空纤维膜的纯水通量进行了120 min的测试。原始疏水膜丝在压力0.02 MPa下无水通量,图4为0.02 MPa下120 min内膜丝的纯水通量变化。由图4可见,经无水乙醇预湿的原始疏水PTFE中空纤维膜在0.02 MPa下保持了较低且相对稳定的水通量,约为 $200 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而改性后PTFE中空纤维膜的初始纯水通量要高得多,为 $1037 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,最终稳定在 $236 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。由于PTFE膜具有疏水性,水穿透膜的阻力较大,所以在0.02 MPa以下通常不被水浸湿。当预湿PTFE膜中的无水乙醇被纯水取代时,膜仍然是疏水性的。较低的压力对膜结构影响不大,水通量保持稳定。当膜由疏水性变为亲水性时,膜在水中膨胀,较低的压力对膜结构的影响较大。纯水通量的快速下降是亲水PTFE中空纤维膜压实作用引起,改性后PTFE中空纤维膜的亲水性明显增强,有利于水通过中空管微孔通道的输送。

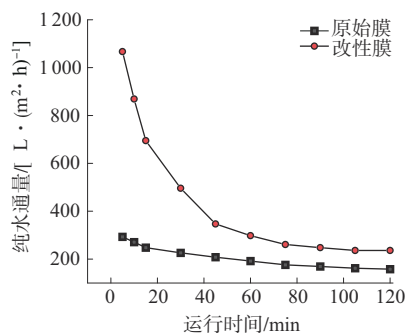


图4 0.02 MPa下120 min内膜丝的纯水通量

在实际的膜应用工程中,被有机或无机污染物污染的膜组件需要用酸、碱或氧化剂清洗。膜组件能够承受的化学洗涤次数及频率反映了膜组件的使用寿命,在清洗过程中,大多数亲水性成分会被降解或从膜中浸出。依据GB/T 40258-2021中空纤维膜耐化学清洗剂腐蚀性能评价方法与HJ 2528-2012环境保护产品技术要求,将亲水PTFE中空纤维膜分别浸泡在NaOH (pH=13)、HCl (pH=1)和NaClO (5 000 mg/L)强氧化剂溶液中10 d,每两天测

量一次接触角、接触角滴龄和纯水通量,以确定PTFE中空纤维膜的耐化学腐蚀性及其亲水稳定性。

图5为改性后的PTFE中空纤维膜在强酸性、强碱性、氧化性的溶液中浸泡了10 d后的接触角。由图5可见,表面亲水性变小,接触角变大,接触角分别由开始的 52.25° 、 66.75° 、 75° 提高至 76.5° 、 90° 、 94° 。

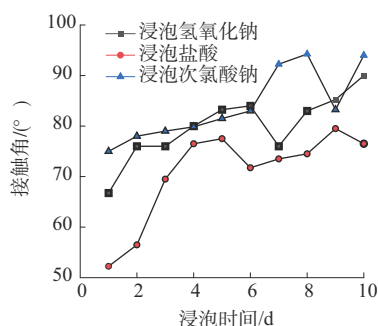


图5 改性膜丝浸泡酸、碱、氧化剂后的接触角

图6为改性膜丝浸泡酸、碱、氧化剂后接触角的滴龄。图7为改性膜丝浸泡酸、碱、氧化剂后的纯水通量。由图6、图7可见,在强酸、强碱溶液浸泡下,其接触角滴龄与纯水通量呈波动变化趋势;在氧化性溶液浸泡下,其接触角滴龄呈上升趋势;纯水通量呈下降趋势。在强酸、强碱溶液浸泡下,浸泡酸、碱的膜丝的接触角滴龄在5 s内变化波动,纯水通量在 $400 \sim 500 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 变化波动,浸泡10 d后的滴龄分别为3.2, 4 s, 纯水通量分别为521, 478 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

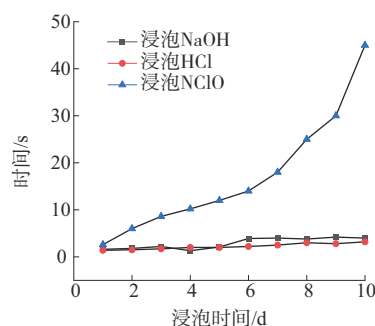


图6 改性膜丝浸泡酸、碱、氧化剂后接触角的滴龄

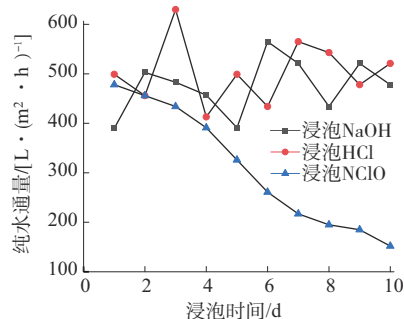


图7 改性膜丝浸泡酸、碱、氧化剂后的纯水通量

在氧化性溶液浸泡下,膜丝接触角滴龄呈上升趋势,从2.6 s增加至45 s,纯水通量呈下降趋势,由478 L/(m²·h)下降至152 L/(m²·h)。

上述结果表明,亲水改性基团很牢固地附着在膜上,使得PTFE中空纤维膜有良好的亲水性。经过强酸性、强碱性溶液的人工加速清洗,改性后的PTFE中空纤维膜仍可保持较稳定的性能,其亲水性交联层具有优异耐酸碱的侵蚀性。经过氧化性溶液的人工加速清洗,改性后的PTFE中空纤维膜在随着NaClO溶液浸泡时间的增加,其整体性能呈下降趋势相对明显,亲水交联层的片段链对强氧化性物质较为敏感,可能发生链断,导致亲水基团从基质中溶解,膜表面亲水性与膜通量整体呈下降趋势。

3 结论

经亲水改性后的PTFE中空纤维膜具有良好的亲水性和耐化学腐蚀性。与疏水PTFE中空纤维膜相比,改性PTFE中空纤维膜具有更高的水通量和良好的瞬时润湿性。在NaOH (pH=13)和HCl (pH=1)和NaClO (5 000 mg/L)的10 d化学清洗中保持不同的性能。该方法提供了一种简单的表面改性策略,可以满足处理高污染工业废水对PTFE中空纤维亲水性稳定性的高要求。

参考文献

- [1] Zhu Z P, Zheng S, Peng S, et al. Superlyophilic interfaces and their applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(45). DOI: 10.1002/adma.201703120.
- [2] Fu C L, Liu S L, Gong T L. Investigation on surface structure of potassium permanganate/nitric acid treated poly(tetrafluoroethylene)[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317:771–775.
- [3] Wang S F, Li J, Suo J P. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film by a simple chemical oxidation treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(7):2 293–2 298.
- [4] 秦岩, 贾金荣, 黄志雄. 钠-萘化学处理与低温射频等离子体处理PTFE[J]. *工程塑料应用*, 2011, 39(7):4–7.
Qin Yan, Jia Jinrong, Huang Zhixiong. Sodium naphthalene chemical treatment and low-temperature RF plasma treatment of PTFE [J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(7):4–7.
- [5] 王琛, 陈杰榕. 远程等离子体处理对聚四氟乙烯表面的功能化改性[J]. *化工进展*, 2010, 29(1):112–118.
Wang Chen, Chen Jierong. Functional modification of polytetrafluoroethylene surface by remote plasma treatment[J]. *Chemical Progress*, 2010, 29(1):112–118.
- [6] Kitamura A, Kobayashi T, Meguro T, et al. The mechanism of protrusion formation on PTFE surface by ion-beam irradiation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(17-18):2 406–2 409.
- [7] Chen Y, Zhao Z Q, Liu Y G. Wettability characteristic of PTFE and glass surface irradiated by keV ions[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(17):5 497–5 500.
- [8] 王峰. PTFE中空纤维膜的亲水性和抗污染研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2012.
Wang Feng. Hydrophilicity and pollution resistance of PTFE hollow fiber membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2012.
- [9] 王峰. 非对称结构PTFE中空纤维膜的制备及分离性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
Wang Feng. Preparation and separation performance of asymmetric PTFE hollow fiber membranes[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [10] 王捷琪. 交联法亲水改性聚四氟乙烯平板微滤膜的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2020.
Wang Jieqi. Study on hydrophilic modification of polytetrafluoroethylene flat microfiltration membranes by crosslinking method [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [11] 胡超. 聚四氟乙烯平板的亲水性研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
Hu Chao. Study on the hydrophilicity of polytetrafluoroethylene plates[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [12] Liu W T, Lin H B, Wang J Q, et al. Polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fibers modified by hydrophilic crosslinking network (HCN) for robust resistance to fouling and harsh chemical cleaning[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119301.
- [13] 郭玉海, 朱海霖, 王峰, 等. 聚四氟乙烯滤膜的发展及应用[J]. *纺织学报*, 2015, 36(9):149–153.
Guo Yuhai, Zhu Hailin, Wang Feng, et al. Development and application of polytetrafluoroethylene filter membranes[J]. *Journal of Textile Science*, 2015, 36 (9):149–153.
- [14] Tang H Y, He J, Hao L, et al. Developing nanofiltration membrane based on microporous poly(tetrafluoroethylene) substrates by bistretching process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 514:612–622.