

http://pmse.scu.edu.cn

聚四氟乙烯膜的亲水改性研究进展及应用

廖琪琪¹, 李成才^{1,2}, 刘国金^{1,3}, 朱海霖^{1,3}, 郭玉海^{1,2},
高达利⁴, 姜超⁴, 权慧⁴, 张师军⁴

(1. 浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江理工大学湖州研究院, 浙江 湖州 313000;
3. 浙江省现代纺织技术创新中心(鉴湖实验室), 浙江 柯桥 312030; 4. 中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

摘要: 水资源短缺和水污染是当今世界最严重的资源环境问题之一。在众多水处理技术中,膜分离作为一种高效且环保的分离方法得到了广泛的发展。聚四氟乙烯(PTFE)材料具有耐化学腐蚀性、抗老化耐力和高热稳定性等特点,是膜分离技术中绝佳的分离材料。但PTFE膜的强疏水性限制了其在废水处理中的实际应用。文中重点介绍了PTFE材料的亲水改性方法并将其归纳为2种改性机制,综述了亲水改性PTFE膜在废水处理领域的应用进展,最后对其未来的研究方向作出了展望。

关键词: 聚四氟乙烯;膜分离技术;亲水改性;水处理;应用进展

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

随着工业和城市化的快速发展,废水中存在的大量污染物被释放到环境中,严重威胁着生态环境和人类健康,水处理已经成为全球重视的问题。水处理技术多种多样,其中膜分离技术因其具有优良的分离选择性和渗透性、紧凑的模块化结构、低能耗、易于操作等特点^[1,2],成为目前最重要的水处理技术之一。膜分离技术的核心之一为膜材料,分离膜材料包括无机膜材料和高分子膜材料。目前,聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚醚砜、聚氯乙烯等聚合物膜材料在水处理中应用最为广泛。

PTFE具有耐化学腐蚀性、抗老化耐力和高热稳定性等优势^[3],是膜分离技术中绝佳的分离材料。但PTFE膜的强疏水性限制了其在废水处理中的实际应用^[4],主要原因为:①低表面能和强疏水性阻止水渗透到PTFE膜中,需要较高的压力及消耗更多的能量;②PTFE膜与水中的疏水溶质间存在很强的疏水相互作用,膜表面易被吸附污染,导致膜通量下降、使用寿命缩短。因此,PTFE膜的亲水改性对于提高防污性能、扩展应用领域、延长膜材料的使用寿命具有重要意义。本文总结了PTFE材料的亲

水改性方法及其优缺点,综述亲水改性PTFE膜在废水处理领域的应用现状,为PTFE膜亲水改性的研究提供了一定的参考。

1 聚四氟乙烯材料的亲水改性方法

目前,PTFE材料的亲水改性根据原理的不同,大体可分为2种机制:(1)断裂C—F键来改变PTFE化学结构,在PTFE表面引入极性官能团或在其表面活化后引发接枝聚合、沉积亲水物质;(2)不改变PTFE的化学结构而直接在PTFE表面黏附或填充亲水性材料。

1.1 破坏C—F键

1.1.1 表面蚀刻法:主要通过湿化学处理和高能束流技术破坏PTFE材料表面的C—F键,并在其表面引入低分子量的极性官能团(如氨基、羧基和羟基)。

(1)湿化学处理:萘钠溶液、强酸和强氧化性盐和咪唑碱溶液等高活性化学试剂与PTFE材料反应,破坏其表面C—F键并引入极性基团。

Catalá-Icardo等^[5]以萘钠溶液和H₂O₂/H₂SO₄混合液为刻蚀剂分别对PTFE微孔管材表面进行改性。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0013

收稿日期:2022-05-06

基金项目:国家重点研发计划(2021YFB3801502);中国石化科技开发项目(420053-5)

通讯联系人:李成才,主要从事高分子分离膜材料研究,E-mail: lcc692716700@163.com

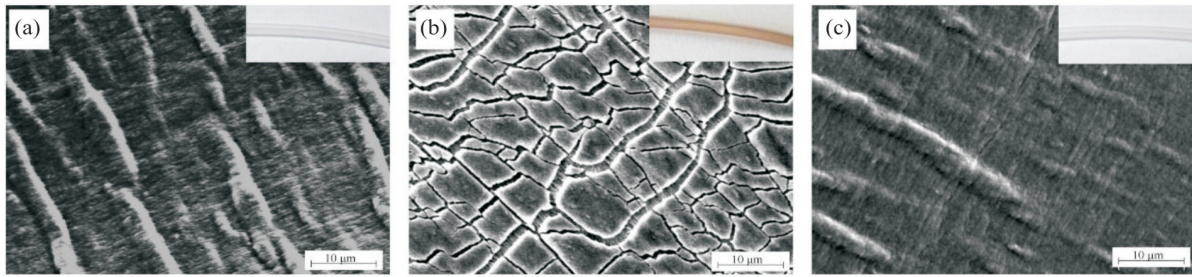


Fig.1 SEM micrographs of surface of PTFE tubing^[5]
(a): untreated; (b): treated with Fluoroetch®; (c): treated with a H₂O₂/H₂SO₄ mixture

金属钠与萘相互作用产生的络合自由基或 H₂O₂/H₂SO₄ 混合液产生的活性氧导致 PTFE 分子结构脱氟, 并产生羟基等极性基团, 使 PTFE 管材的亲水性提高。萘钠溶液对 PTFE 管材进行的亲水改性更为有效, 但经其蚀刻的管材表面变为深棕色, 分布有深裂纹; H₂O₂/H₂SO₄ 混合液的改性更为温和, PTFE 表面形成小凹槽, 无颜色变化 (Fig.1)。

湿化学蚀刻效果明显, 但可能导致处理后的 PTFE 材料表面变暗、力学性能降低, 并在处理过程中产生大量污染废液, 造成环境污染。

(2) 高能束流加工: 利用电子束、离子束、激光束及等离子体等高能量密度的束流可对 PTFE 材料进行表面改性, 以增强其润湿性或附着能力^[6]。

Chen 等^[7]用 O³⁺ 和 F⁴⁺ 辐照 PTFE 膜表面进行离子束处理。离子注入过程中, 高能离子的溅射引起膜表面的脱氟效应, 表面 F/C 原子比明显降低; 此外, 膜表面形成的自由基与氧气相互作用导致含氧基团增加。2 种效应协同导致更高的表面能, 经 O³⁺ 和 F⁴⁺ 辐照后, PTFE 膜的水接触角从 115°± 2° 分别降为 90°± 3°, 95°± 3°。Hopp 等^[8]选取三乙烯四胺作为液体光试剂覆盖 PTFE 薄膜上表面, ArF 准分子激光束直立穿过薄膜并在聚合物-液体界面处引发光化学反应。改性后 PTFE 膜的水接触角从 96° 降低到 30°~37°。

等离子体表面活化采用非聚合性无机气体 (如 Ar, H₂, N₂ 和 NH₃) 等离子体轰击 PTFE 材料表面。Fitriani 等^[9]将氙气鼓泡到不同浓度的水-乙醇溶液中, 随后将气体混合物导入放电电极之间, 通过介质阻挡放电产生等离子体对 PTFE 膜亲水改性。在低乙醇浓度条件下, 等离子体破坏 C—F 键并引入含氧极性基团 (C—OH, C=O 和 O=C—OH), 同时沉积了低分子量氧化层。改性膜的水接触角从 115° 降至 20° 左右。

高能束流加工可以通过调整辐照剂量、时间和能量载体等来改变 PTFE 材料亲水性。但是操作过程复杂、成本高, 照射均匀性存在不足。

1.1.2 表面接枝、沉积法: 由于 C—F 键的高键能, 使用 γ 射线、电子束或等离子体辐射是引发接枝反应或进行薄膜沉积的主要方法^[10]。

(1) 高能辐射接枝: 高能射线 (γ 射线、电子束) 具有极强的穿透性, 导致 PTFE 材料表面的 C—F 键断裂并产生自由基引发单体在表面接枝聚合。

López-Saucedo 等^[11]首先用 ⁶⁰Co 伽马源对 PTFE 膜进行预辐照来形成自由基, 随后将辐照薄膜置于含有甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的甲醇溶液中, 除氧后引发接枝反应。PTFE-g-MMA 微孔膜表面具有电负性的氧原子和可用孤对电子的羰基数增多, 从而能够与水形成氢键, 具有良好的亲水效果。Xi 等^[12]将经过电子束预辐照的 PTFE 膜浸没在丙烯酸 (AAc) 和对苯乙烯磺酸钠 (SSS) 的二元单体溶液中引发接枝反应, 引入亲水性的磺酸基 (—SO₃H)。研究辐照剂量对接枝反应的影响, 发现较高的电子束辐照剂量能增加单位膜面积上的活化位点数目, 促进接枝反应效率, 但过高的剂量处理导致 PTFE 膜的力学性能显著下降。

高能辐射过程在室温下进行, 无需催化剂或引发剂, 不产生污染; 且接枝率易于控制。但改性后的 PTFE 基体受到破坏, 力学性能下降; 需要昂贵、复杂的设备。

(2) 等离子体表面处理: 等离子体对 PTFE 表面改性可以通过结合接枝聚合或沉积亲水物质的途径来实现, 从而改善等离子体表面活化处理效果不稳定的问题。

等离子体接枝改性的主要过程为 PTFE 材料经无机气体等离子体预处理后与亲水单体混合, 在引发剂、紫外光、臭氧等作用下引发表面接枝。Cheng

等^[13]结合“Ar等离子体表面活化-聚多巴胺涂覆-紫外光诱导接枝功能表面”三步工艺制备了具有生物相容性、高亲水性且稳定的功能性膜。等离子体聚合则利用放电将有机类气态单体(如乙烯、乙二胺、正硅酸乙酯蒸汽)等离子体化,由产生的活性种之间或活性种与单体之间进行加成反应形成聚合膜^[14]。Vijayan等^[15]利用空气等离子体与正硅酸乙酯(TEOS)蒸气相结合,促进必要的水解和缩合反应,从而在PTFE膜表面形成等离子体聚合的亲水性硅烷涂层。

等离子体增强原子层沉积技术(PE-ALD)可在PTFE材料表面沉积亲水性金属氧化物(如 Al_2O_3 , TiO_2 和 ZnO)。Roy等^[16]将PTFE基材交替暴露于 O_2 等离子体和三甲基铝(TMA)蒸气中, O_2 等离子体破坏C—F键,激活惰性PTFE表面, Al_2O_3 随后通过原子层沉积技术(ALD)沉积在PTFE基材上并与其建立强共价键。结合等离子体活化工艺可显著增强膜基结合力,改善ALD制备的 Al_2O_3 沉积层黏附性差的问题。

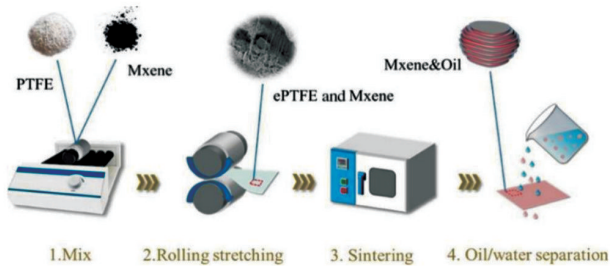


Fig.2 Preparation process for ePTFE/Mxene nanosheet composites and flow chart for oil/water separation^[18]

1.2 不破坏C—F键

1.2.1 填充改性法:填充改性是指在成膜前将亲水填料与PTFE树脂通过机械方法混合,再通过静电纺丝或烧结等工艺制备亲水性PTFE膜。

Huang等^[17]通过对静电纺制备的聚乙烯醇/无水醋酸锌/聚四氟乙烯复合纤维膜进行“烧结-两步浸渍-烧结”处理,制备了PTFE/ ZnO 光催化复合膜。PTFE/ ZnO 复合膜的亲水性经过两步浸渍-烧结处理工序得到了极大地提高,水接触角由 $138.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 降低到 $10.3^\circ \pm 0.7^\circ$ 。该法将醋酸锌热分解生成的 ZnO 颗粒均匀地固定在PTFE膜表面,避免了直接加入 ZnO 颗粒导致的团聚和沉淀问题。Liu等^[18]通过将PTFE颗粒与碳化钛纳米片(Mxene)混合均匀并经挤出、压延、膨胀和烧结来制备双孔结构的ePTFE/Mxene复合膜(Fig.2)。Mxene是一种具有良好两亲性及独特孔结构的多层纳米材料,赋予ePTFE/

Mxene复合膜两亲性和高效的吸油能力,可应用于清理海上原油泄漏。

该法简单易行,是一种持久亲水化的改性方法;保持PTFE本体性能的同时利用复合效应实现功能化。但是填充过程中填料的团聚、沉淀会导致制备的复合膜不均匀。

1.2.2 原位聚合法:原位聚合法通过反应单体、催化剂或交联剂填充到PTFE材料表面,通过聚合反应在膜表面形成亲水层。

Wang等^[19]将亲水单体丙烯酸、对苯乙烯磺酸钠和催化剂偶氮二异丁腈的混合溶液倒入固定有PTFE纤维膜的自组装装置中,在氮气保护下加热反应。通过自由基聚合在膜表面引入亲水基团磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),并经简单的物理缠结将其稳定地附着在PTFE膜表面。磺酸基倾向于去质子化,导致膜表面Zeta电位发生变化,改性膜与牛血清白蛋白(BSA)分子之间的静电斥力增强。改善润湿性和强静电斥力协同增强了膜的防污性能,降低了通量衰减速率,提高了通量恢复率。Wang等^[20]选用戊二醛(GA)通过席夫碱反应交联氧羧甲基壳聚糖(OCMCS)和聚乙烯亚胺(PEI)在PTFE微滤膜表面包覆亲水层。BSA静态吸附实验和动态错流污染实验表明改性膜具有良好的抗污染性能。

原位聚合法是一种温和、环境友好的方法,比表面接枝更简单易行,但弱物理吸性和涂层不均匀的缺陷限制了该法的应用。

1.2.3 原位沉积法:近年来,研究人员对以多巴胺沉积为代表的贻贝仿生共沉积技术进行了探索。多巴胺(DA)在碱性条件下氧化自聚形成的聚多巴胺(PDA)可以通过非共价键作用沉积在PTFE材料表面^[21-24]。Fowler等^[25]将多巴胺(DA)和聚乙烯亚胺(PEI)溶解在Tris-HCl缓冲溶液($\text{pH}=8.5$)中,通过PDA和PEI的一步共沉积在ePTFE膜上引入胺基,随后胺基通过开环反应与两性离子共聚物P(GMA-co-SBMA)的环氧基团进行偶联(Fig.3(a))。通过动态水接触角测量发现改性膜高度亲水,膜表面的水滴快速被膜吸收。但多巴胺价格昂贵,阻碍了其实际应用,可将具有多酚结构的单宁类化合物作为多巴胺的替代品。Wang等^[26]通过单宁酸独特的黏附性能以及单宁酸的氧化产物与3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)的水解产物之间的反应,在强疏水性PTFE膜上共沉积了亲水性的层状胶体纳米球(Fig.3(b))。亲水的化学成分和微/纳米级的分级粗糙度赋予PTFE膜超亲水性和水下超疏油性,可用

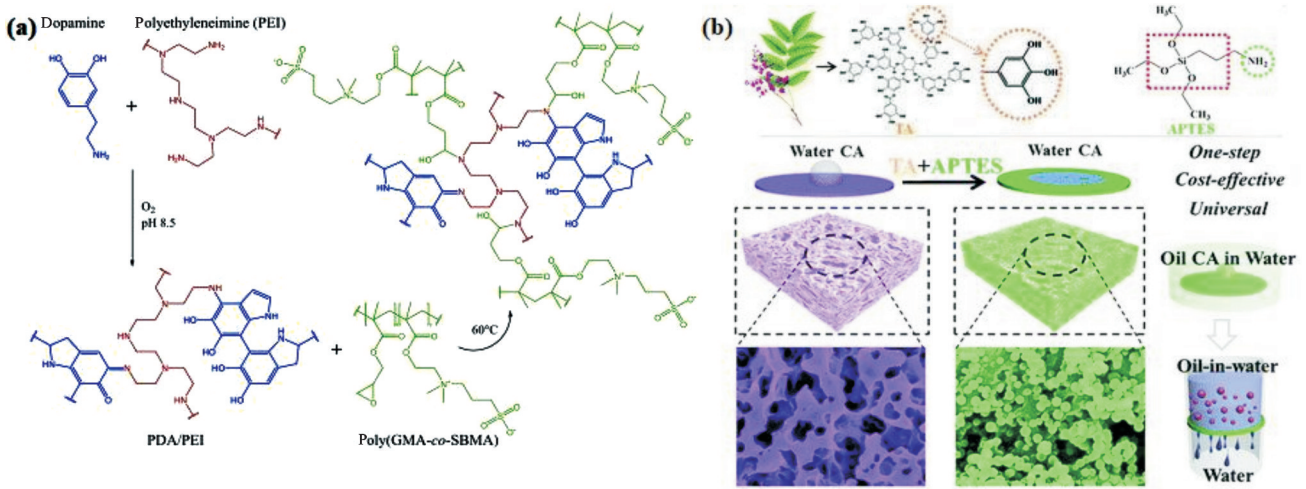


Fig.3 Schematic illustration of the preparation of PTFE/PDA-PEI-GS composite membrane (a)^[25] and PTFE/PDA-PEI composite membrane (b)^[26]

于水包油乳液的高效分离。

该法制备简单、适用范围广泛、能够同时实现亲水改性与PTFE材料表面功能化。但改性工艺仅仅处于实验室阶段,很难大批量生产,且存在沉积速率慢、涂层稳定性不足等挑战。

2 亲水改性聚四氟乙烯膜在水处理领域的应用进展

亲水改性的PTFE膜可以改善其易污染、通量低、使用寿命短等问题。目前,主要应用于含油废水、化工废水、重金属废水、印染废水等工业废水的处理。

2.1 含油废水

由海洋石油泄漏和各种行业产生的大量含油废水会破坏水生态系统、污染饮用水资源以及危害人类健康。相比于混凝或溶剂萃取等传统技术,膜分离可以处理成分范围更广的含油废水,同时确保高除油率^[27,28]。

Wei等^[29]采用紫外光表面接枝聚合法制备的亲水PTFE膜对水包油乳液进行分离实验。改性膜在循环使用10次后依旧表现出高分离效率,滤液的透光率保持在95%以上、含油量保持在 30×10^{-6} 以下,膜处理后的滤液符合国家废水排放标准($< 45 \times 10^{-6}$)。Li等^[30]通过原位沉积法制备出PTFE亲水膜,该膜对机油制备的油水进行分离时,分离效率达98.2%以上,且具有很好的抗污染性和稳定性能。Liu等^[18]通过填充改性法制备了ePTFE/Mxene亲水复合膜。在吸油性能测试中,相比于疏水性ePTFE

膜,不同膨胀比的ePTFE/Mxene膜都呈现出更好的吸油能力;而对不同类型的油水混合物进行分离后,滤液中的有机碳含量均低于 50×10^{-6} 。

2.2 化工废水

化工废水中含有大量化工生产而出现的副产物、中间产物以及化工废料,含有大量有害物质,必须对其进行处理,达到国家规定的排放标准后再行排放。

胡超等^[31]以浊度为2500 NTU水晶碾磨废水作进料液,通过原位聚合法制备的PTFE亲水膜进行过滤,滤液的浊度为3.19 NTU,浊度去除率达99.84%,且改性膜亲水持久性较好。梅德俊等^[32]以聚醋酸乙烯酯(PVAc)为亲水剂,通过原位聚合法来制备亲水PTFE微滤膜。改性膜对BSA的吸附量较原膜下降了75.8%;对陶瓷切割废水进行过滤,浊度去除率可以达到99.55%。王鹏等^[33]采用亲水改性的PTFE平板膜包缠PTFE中空纤维膜制备PTFE复合膜。PTFE复合膜封装膜组件的厌氧好氧膜生物反应器(AO-MBR)用于处理实际腐蚀性化工废水,对化学需氧量和氨氮的去除率能稳定达到90%以上。在处理实际化工废水64 d后,膜丝没有出现明显的变化,表现出优异的抗污染性和强耐化学腐蚀性。

2.3 重金属废水

有毒的重金属离子在水环境中高度溶解,很容易进入生物体内并在其中积累,摄入超过允许浓度的重金属离子会导致严重的健康问题^[34]。

Shi等^[35]采用原位聚合法制备了表面涂覆海胆

状聚苯胺(PANI)纳米球的超亲水PTFE膜。将亲水膜静置于AgNO₃或Pb(CH₃COO)₂溶液中,Ag⁺可通过和PANI发生氧化还原反应生成Ag纳米颗粒去除,Pb²⁺则主要通过和PANI分子链上的氮原子形成金属络合物来去除。Byun等^[36]利用化学接枝法构建了一种用于重金属检测及去除的热可再生多功能亲水PTFE复合膜。对含有Cd(II),Pb(II)和Cr(VI)离子的水溶液(25×10⁻⁶)进行过滤,改性膜对Cd(II),Pb(II)和Cr(VI)离子去除率分别达到89.8%,97.1%和77.6%。在水净化过程中,功能层会在污水中劣化,可通过应用动态键实现在膜表面引入新的功能层。Ghani等^[37]通过高能辐射接枝法制备得到PTFE-g-AAc复合膜,膜上羟基和羰基对金属阳离子具有强亲和力并与之形成络合物。选用几种废水中常见的金属离子进行吸附测试,测得亲水膜对金属离子的去除率由高到低为Fe>Pb>Cu>Zr>Cd>Zn>Ni。

2.4 印染废水

印染废水具有成分复杂、浊度高、色度高、可生化性差等特点,是最难处理的工业废水之一。

Xiong等^[38]通过ALD技术将ZnO沉积在PTFE微滤膜上,并应用于吸附水溶液中的罗丹明B(RhB)或酸性橙(AO7)染料。在吸附过程中,通过氢键和静电吸引的相互作用,带正电的RhB和带负电的AO7的脱色率都可达到98%以上。Chi等^[39]通过等离子体接枝结合浸渍涂覆法制备亲水g-C₃N₄/TiO₂/PAA/PTFE膜。在紫外-可见光照射100 min,亚甲基蓝(MB)染料去除率可达90%;在可见光下照射(λ > 400 nm)100 min,MB去除率达到78%。在多循环测试中,膜仍保持较高的光催化降解效率。Yamada等^[40]结合等离子体处理和光接枝甲基丙烯酸二甲氨乙酯(DMAEMA)两步工艺制备ePTFE-g-PDMAEMA亲水膜,并对阴离子染料间胺黄(MY)进行吸附-解吸实验。改性膜对MY染料吸附量达到平衡时,吸附程度达到97.7%。在3个连续的MY染料吸附-解吸循环过程中,改性膜吸附染料性能稳定。

3 结束语

随着研究者对PTFE膜在水处理领域应用的关注与研究,越来越多的亲水改性技术被开发应用于制备亲水性PTFE膜,但现有改性手段都存在不足。结合近年PTFE膜亲水改性技术的进展,研究重点为以下几个方面:

(1)开发高效、低成本、耐久稳定、绿色环保的亲水改性技术,实现PTFE膜在水处理领域的工业化生产。如原位聚合法、原位沉积法以其操作简便、温和、绿色的优势受到了广泛关注,但涂层的不匀和不牢的缺点限制了这些技术的工业应用。近年,有许多研究者就环保型亲水剂的选择以及增强涂层牢度、均匀度等问题进行了不断的探索。

(2)通过填充无机微米或纳米材料,能够同步实现制备和改性PTFE基复合膜。该法无需经过预处理或者后处理工序,适合大规模生产,但也存在PTFE基体与填料组分之间相容性差、纳米材料易团聚的问题。可通过增容、接枝和表面改性技术对填料进行功能化来解决上述问题,以探索新型PTFE基复合膜的应用前景。

(3)结合2种或2种以上的亲水改性技术,可以充分发挥多种技术的优势,弥补单一方法的缺陷,呈现出良好的综合效果。湿化学蚀刻或等离子体活化等预处理可对PTFE材料进行高效的表面活化,其中等离子体表面活化已被扩展应用于等离子体接枝聚合、等离子体增强原子层沉积、等离子体浸没离子注入等技术。

参考文献:

- [1] Drioli E, Fontananova E. Membrane technology and sustainable growth[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004, 82: 1557-1562.
- [2] Esfahani M R, Aktij S A, Dabaghian Z, *et al.* Nanocomposite membranes for water separation and purification: fabrication, modification, and applications[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 465-499.
- [3] 段国波,唐红艳,郭玉海. 荷正电聚四氟乙烯复合纳滤膜的制备及表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(7): 184-190.
- [4] Duan G B, Tang H Y, Guo Y H. Synthesis and characterization of positively charged polytetrafluoroethylene composite nanofiltration membrane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(7): 184-190.
- [4] Xu Q, Yang Y, Wang X, *et al.* Atomic layer deposition of alumina on porous polytetrafluoroethylene membranes for enhanced hydrophilicity and separation performances[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 435-443.
- [5] Catala-Icardo M, Torres-Cartas S, Meseguer-Lloret S, *et al.* Preparation of organic monolithic columns in polytetrafluoroethylene tubes for reversed-phase liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 960: 160-167.
- [6] Vasenina I V, Savkin K P, Laput O A, *et al.* Effects of ion- and electron-beam treatment on surface physicochemical properties

- of polytetrafluoroethylene[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334: 134-141.
- [7] Chen Y, Zhao Z, Liu Y. Wettability characteristic of PTFE and glass surface irradiated by keV ions[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254: 5497-5500.
- [8] Hopp B, Kresz N, Kokavec J, *et al.* Adhesive and morphological characteristics of surface chemically modified polytetrafluoroethylene films[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 221: 437-443.
- [9] Fitriani S W, Ikeda S, Tani M, *et al.* Hydrophilization of polytetrafluoroethylene using an atmospheric-pressure plasma of argon gas with water - ethanol vapor[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 282: 125974.
- [10] Hidzir N M, Lee Q, Hill D J T, *et al.* Grafting of acrylic acid-co-itaconic acid onto ePTFE and characterization of water uptake by the graft copolymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132:41482.
- [11] López- Saucedo F, Flores- Rojas G G, Magariños B, *et al.* Radiation grafting of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylimidazole) onto polytetrafluoroethylene films and silver immobilization for antimicrobial performance[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 473: 951-959.
- [12] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al.* Modification of polytetrafluoroethylene porous membranes by electron beam initiated surface grafting of binary monomers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 339: 33-38.
- [13] Cheng B, Inoue Y, Ishihara K. Surface functionalization of polytetrafluoroethylene substrate with hybrid processes comprising plasma treatment and chemical reactions[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 173: 77-84.
- [14] 高晓莉, 盛京. 等离子体聚合及其研究进展[J]. *精细石油化工*, 1999(4): 53-57.
Gao X L, Sheng J. Recent study of plasma polymerization [J]. *Specialty Petrochemicals*, 1999 (4): 53-57.
- [15] Vijayan V M, Tucker B S, Hwang P T J, *et al.* Non-equilibrium organosilane plasma polymerization for modulating the surface of PTFE towards potential blood contact applications[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8: 2814-2825.
- [16] Roy A K, Dendooven J, Deduytsche D, *et al.* Plasma-enhanced atomic layer deposition: a gas-phase route to hydrophilic, glueable polytetrafluoroethylene[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 3556-3558.
- [17] Huang Q L, Huang Y, Xiao C F, *et al.* Electrospun ultrafine fibrous PTFE-supported ZnO porous membrane with self-cleaning function for vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 534: 73-82.
- [18] Liu Y, Yu X, Liu Y, *et al.* Expanded polytetrafluoroethylene/mxene nanosheet composites with hydrophilicity and lipophilicity for purification of oil spills and wastewater[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5: 2483-2491.
- [19] Wang F, Zhu H, Zhang H, *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.
- [20] Wang J, Li C, Wang F, *et al.* Hydrophilic modification of PTFE microfiltration flat membrane by crosslinking OCMCS-PEI to enhance anti-fouling property[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 135: 565-573.
- [21] Li X, Shan H, Cao M, *et al.* Mussel-inspired modification of PTFE membranes in a miscible THF-tris buffer mixture for oil-in-water emulsions separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 237-249.
- [22] Park H, Kim D. A rapid hydrophilization of porous poly(tetrafluoroethylene) film via co-deposition of phenol derivatives and polyethyleneimine[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 157: 106077.
- [23] Song H, Yu H, Zhu L, *et al.* Durable hydrophilic surface modification for PTFE hollow fiber membranes[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 114: 110-117.
- [24] 邢易, 魏利娜, 赵之平, 等. 多巴胺改性聚四氟乙烯膜及表面固载溶菌酶[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(11): 118-124.
Xing Y, Wei L N, Zhao Z P, *et al.* Surface modification of polytetrafluoroethylene membrane and lysozyme immobilization [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(11): 118-124.
- [25] Fowler P M P T, Dizon G V, Tayo L L, *et al.* Surface zwitterionization of expanded poly(tetrafluoroethylene) via dopamine-assisted consecutive immersion coating[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 41000-41010.
- [26] Wang Z, Ji S, He F, *et al.* One-step transformation of highly hydrophobic membranes to superhydrophilic and underwater superoleophobic ones for high-efficiency separation of oil-in-water emulsion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 3391-3396.
- [27] Tanudjaja H J, Hejase C A, Tarabara V V, *et al.* Membrane-based separation for oily wastewater: a practical perspective[J]. *Water Research*, 2019, 156: 347-365.
- [28] 黄莉兰, 陈海梅, 韩晋, 等. 孤立铁/聚醚砜复合膜的制备与膜的油水分离及对苯酚的降解性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(4): 134-143.
Huang L L, Chen H M, Han J, *et al.* Preparation of isolated iron/polyethersulfone composite membrane and its performance in oil-water emulsion separation and phenol degradation [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38: 134-143.
- [29] Wei W, Sun M, Zhang L, *et al.* Underwater oleophobic PTFE membrane for efficient and reusable emulsion separation and the influence of surface wettability and pore size[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 32-39.
- [30] Li C, He Z, Wang F, *et al.* Laccase-catalyzed homo-polymer of GAL and cross-linking with PEI to enhance hydrophilicity and antifouling property of PTFE flat membrane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 429-439.

- [31] 胡超, 朱海霖, 张华鹏, 等. 聚四氟乙烯平板膜的亲水改性研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3): 15-20.
Hu C, Zhu H L, Zhang H P, *et al.* Hydrophilic modification of polytetra fluoroethylene flat sheet membrane [J]. Membrane Science And Technology, 2015, 35(3): 15-20.
- [32] 梅德俊, 朱海霖, 郭玉海, 等. 聚四氟乙烯平板膜的亲水改性研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(4): 42-45.
Mei D J, Zhu H L, Guo Y H, *et al.* Hydrophilic modification of polytetrafluoroethylene flat sheet membrane [J]. Membrane Science And Technology, 2016, 42(4): 42-45.
- [33] 王鹏, 肖凯升, 王震, 等. PTFE复合膜生物反应器处理实际化工废水[J]. 工业水处理, 2021, 41(11): 56-61.
Wang P, Xiao K S, Wang Z, *et al.* Treatment of practical chemical wastewater by PTFE composite membrane bioreactor [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(11): 56-61.
- [34] 邓莉, 张军华. 聚乙烯醇缩甲醛-壳聚糖泡沫的制备及在废水处理中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8): 125-129.
Deng L, Zhang J H. Macroporous adsorbents based on poly(vinyl formal)-chitosan foam for waste water purification [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(8): 125-129.
- [35] Shi Z, Zhou H, Dai T, *et al.* Poly(tetrafluoroethylene) composite membranes coated with urchin-like polyaniline hiberarchy: preparation and properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 385: 211-217.
- [36] Byun S H, Chung J W, Kwak S Y. Thermally regenerable multi- functional membrane for heavy- metal detection and removal[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 29: 100757.
- [37] Ghani F A, Hamzah K, Mohamed N H, *et al.* Modification of PTFE flat sheet film via radiation induced grafting polymerization with acrylic acid[J]. Sains Malaysiana, 2020, 49: 169-178.
- [38] Xiong S, Kong L, Zhong Z, *et al.* Dye adsorption on zinc oxide nanoparticles atomic- layer- deposited on polytetrafluoroethylene membranes[J]. AIChE Journal, 2016, 62: 3982-3991.
- [39] Chi L, Qian Y, Guo J, *et al.* Novel g-C₃N₄/TiO₂/PAA/PTFE ultrafiltration membrane enabling enhanced antifouling and exceptional visible- light photocatalytic self- cleaning[J]. Catalysis Today, 2019, 335: 527-537.
- [40] Yamada K, Takagi C, Hirata M. Adsorption and desorption properties of expanded poly(tetrafluoroethylene) films grafted with DMAEMA and their regeneration[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104: 3301-3308.

Progress and Application of Hydrophilic Modification on Polytetrafluoroethylene Membrane

Qiqi Liao¹, Chengcai Li^{1,2}, Guojin Liu^{1,3}, Hailin Zhu^{1,3}, Yuhai Guo^{1,2},
Lida Gao⁴, Chao Jiang⁴, Hui Quan⁴, Shijun Zhang⁴

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Sci-Tech University Huzhou Research Institute Co., LTD, Huzhou 313000, China; 3. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology(Jianhu Laboratory) Keqiao 312000, China; 4. SINOPEC(Beijing) Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

ABSTRACT: Water shortage and pollution is one of the most serious resource and environmental issues in the world today. Among many water treatment technologies, membrane separation as an efficient and environmentally friendly separation method has been widely developed. Polytetrafluoroethylene (PTFE) is widely used in membrane separation technology due to its chemical resistance, aging resistance and high thermal stability. However, the applications of PTFE membrane in the wastewater treatment are limited by the strong hydrophobicity of PTFE materials. In this article, the hydrophilic modification methods of PTFE were introduced and summarized into two types of modification mechanisms, and then the applications of PTFE microfiltration membranes in the field of water treatment were depicted, and finally the future research directions of PTFE membranes' surface hydrophilic modification of were prospected.

Keywords: polytetrafluoroethylene; membrane separation technology; hydrophilic modification; water treatment; application progress