

烷基 SiO₂ 制备条件对 PTFE 膜疏水改性效果的影响

邵伟¹, 彭倩倩^{1,2}, 郭春刚², 常娜¹, 王海涛³, 刘国昌^{2*}

- (1. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387;
2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192;
3. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 疏水性聚四氟乙烯(PTFE)膜在膜蒸馏、膜吸收等膜接触器过程中具有广泛应用前景. 以纯水、无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯(TEOS)为原料, 采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅(SiO₂)纳米粒子胶体溶液, 进而以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为有机改性剂, 对 SiO₂ 纳米粒子进行表面修饰, 制备得到烷基 SiO₂ 浸涂液. 探究了原料比例对 SiO₂ 纳米粒子粒径大小的影响; 进一步考察了浸涂液制备时长以及 MTES 与 TEOS 质量比对 PTFE 膜疏水改性效果的影响. 结果表明, 增大氨水、TEOS 用量并提升纯水与无水乙醇的比例, 可减小 SiO₂ 纳米粒子的粒径; 延长制备时间或提升 MTES 与 TEOS 质量比, 均会使膜表面接触角先增大后减小; 当原料质量比为 13.32 : 11.92 : 1.92 : 1(纯水、无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯)、烷基 SiO₂ 浸涂液的制备时长为 24 h、MTES 与 TEOS 的质量比为 3 : 1 时, 改性后 PTFE 膜表面接触角可达 156°, 超疏水效果显著.

关键词: 烷基二氧化硅; 聚四氟乙烯膜; 超疏水; 溶胶-凝胶

中图分类号: TQ316.6; TQ325.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0064-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.008

聚四氟乙烯(PTFE)具有诸多优点: 低表面能、耐磨性能好、耐化学试剂优异、高机械强度等^[1]. 同时 PTFE 可以用在多种领域, 例如航天、服装、电子、汽车以及环保过滤^[2]等. PTFE 的低表面能使其水接触角一般在 120°左右^[3], 但是尚未达到超疏水(表面接触角 > 150°)的要求, 如何通过进一步的改性, 提升其接触角, 达到超疏水的效果, 以便更好地用于膜蒸馏^[4]、膜吸收^[5]、油-水分离^[6]等方面, 是当前科技和产业界共同关注的课题.

目前人工制备超疏水表面主要有两类途径, 一类是在膜表面构造出一定的粗糙结构, 另一类则是在膜表面覆盖低表面能材料^[7-8]. 方法主要有模板法、气相沉积法、电纺法、自组装法、激光加工法等, 但这些方法存在成本高、效率低、设备要求高、工艺复杂等问题^[9-11]. 刘振等^[12]使用溶胶-凝胶法将 SiO₂ 粒子加入到聚丙烯溶液中制备得到溶胶, 通过相分离法将溶胶涂覆到聚丙烯中空纤维膜表面, 再通过全氟硅烷对膜表面进行低表面能修饰, 制得膜

收稿日期: 2024-05-08; 修改稿收到日期: 2024-06-19

基金项目: 中央级公益性科研院所基金(K-JBYWF-2023-QR-02); 企业合作研发课题(B5-20210429)

第一作者简介: 邵伟(1979-), 男, 天津人, 博士研究生, 高级实验师, 从事膜分离与膜过程研究. * 通讯作者, E-mail: liuguochang@isdmu.com.cn

引用本文: 邵伟, 彭倩倩, 郭春刚, 等. 烷基 SiO₂ 制备条件对 PTFE 膜疏水改性效果的影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 64-70.

Citation: Shao W, Peng Q Q, Guo C G, et al. Effect of alkyl SiO₂ dipping solution on the superhydrophobic modification of PTFE membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 64-70.

表面水接触角可达 157°,超疏水效果显著.车振宁等^[13]则是通过溶胶-凝胶法先制备得到 SiO₂ 溶胶溶液,对 PTFE 膜进行浸涂以形成粗糙表面结构,再采用全氟硅烷对膜进行低表面能修饰,膜接触角最高达 154°,达到超疏水效果.这类研究是先构造粗糙结构,再降低表面能,步骤繁琐且对环境具有潜在污染风险,有待改进.因此,研发简单有效、绿色环保的疏水浸涂液具有十分重要的实用价值与广阔的应用前景.

采用溶胶-凝胶法制备疏水性纳米材料,进而对 PTFE 平板膜进行疏水改性,具有工艺简单、成本低等优势^[14].疏水改性 SiO₂ 微粒因具有良好的疏水性已经成为疏水材料研究的热点^[15].

本研究采用溶胶-凝胶法制备分散性良好的 SiO₂ 纳米粒子,加入有机改性剂 MTES 对 SiO₂ 纳米粒子表面进行改性,得到疏水性烷基 SiO₂ 粒子;采用浸涂的方式,使烷基 SiO₂ 纳米粒子在膜表面构

建出粗糙结构,得到超疏水 PTFE 多孔膜;对膜疏水性能以及膜表面结构进行测试,为 PTFE 多孔膜疏水改性提供参考.

1 实验部分

1.1 原料

正硅酸乙酯 (TEOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES),试剂级,上海阿拉丁试剂有限公司;氨水、无水乙醇,分析纯,天津市市船化学试剂科技有限公司;正己烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;PTFE 平板膜(平均孔径:200 nm),自制;超纯水:电阻率 18 MΩ·cm,自制.

1.2 材料合成制备与 PTFE 膜疏水改性

首先采用 TEOS 通过溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 纳米粒子胶体溶液,进而将 MTES 反应接枝至 SiO₂ 纳米粒子上得到烷基 SiO₂ 浸涂液,最后利用浸涂液对 PTFE 平板膜进行超疏水改性,工艺流程如图 1 所示.

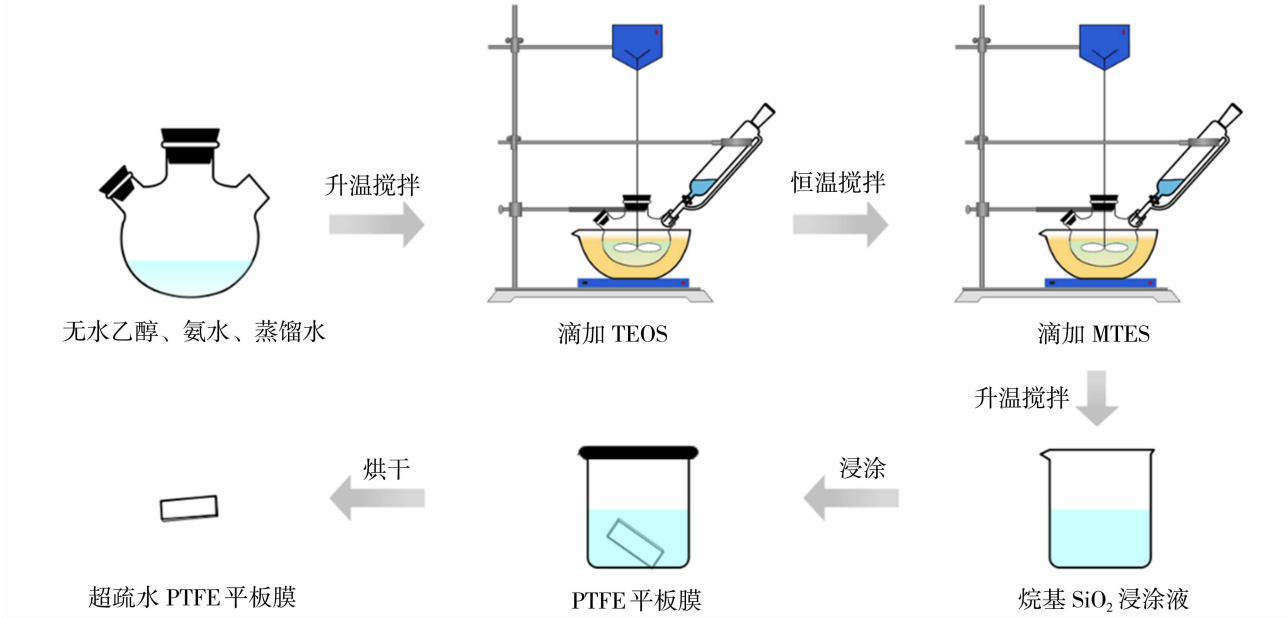


图 1 PTFE 平板膜超疏水改性工艺流程

Fig. 1 Superhydrophobic modification process on PTFE flat membrane

1.2.1 SiO₂ 胶体溶液制备

采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂ 胶体溶液.首先,将纯水、无水乙醇、氨水依次加入三口瓶中,调节搅拌浆转速为 190 r/min、油浴升温至 60 °C;持续搅拌并将正硅酸乙酯(TEOS)缓慢加入三口瓶中,调节滴加速率、控制 TEOS 总体添加时间为 1 h;滴加结束后,将反应液在 60 °C 下持续搅拌反应 2 h,得到分散性良好的 SiO₂ 纳米粒子胶体溶液.过程中,控制

原料纯水、无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯的质量比,所述氨水的质量分数为 25%.

1.2.2 烷基 SiO₂ 浸涂液制备

将有机改性剂 MTES 和无水乙醇(质量比为 1 : 2)的混合溶液缓慢加入 SiO₂ 胶体溶液中,调节滴加速率、控制溶液总体滴加时长为 0.5 h.实验过程中,控制反应温度 60 °C、搅拌转速 190 r/min,调整 MTES 与 TEOS 的质量比、控制搅拌时长,得到

烷基 SiO₂ 浸涂液,待用。

1.2.3 PTFE 膜疏水改性

将 PTFE 平板膜浸入烷基 SiO₂ 浸涂液中,密封浸泡 0.5 h 后取出,放入烘箱中(105℃)热处理 0.5 h,即得疏水 PTFE 平板膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 微观形貌

使用扫描电子显微镜(GeminiSEM 300,德国 Zeiss 公司)观察 SiO₂ 纳米粒子和 PTFE 平板膜的微观表面形貌。制样过程,首先将样品使用铜导电胶固定在样品台上;测试前,将样品放置于离子溅射仪(MSP-mini,日本 VACUUM DEVICE 公司)内,喷金 30s 后备用。

1.3.2 接触角

参照 HY/T 266—2018《外压中空纤维超滤膜表面亲水性的测试 接触角法》标准,使用静滴接触角测量仪(JC2000D2,上海中晨数字技术设备有限公司)测量 PTFE 膜样品的接触角,每个样品取 3 个点,读取 2 s 时刻的接触角数据,结果取平均值。

1.3.3 粗糙度

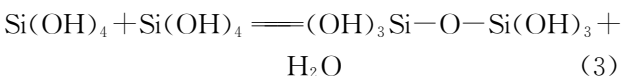
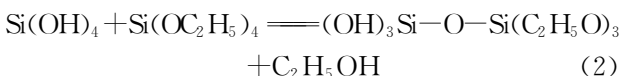
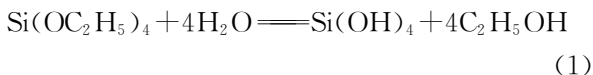
使用激光共聚焦分析仪(LSM100,德国 Zeiss 公司)放大 100 倍测量 PTFE 膜样品的表面粗糙度,每个样品取 3 个点,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 原料配比对 SiO₂ 纳米粒子形貌和后续膜改性接触角的影响

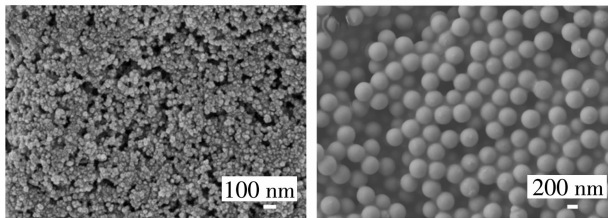
2.1.1 SiO₂ 纳米粒子形貌

在氨水提供的碱性条件下,由水解缩合两步反应制备 SiO₂ 纳米粒子胶体溶液:第一步,水解反应,TEOS 水解形成羟基化的产物和相应的醇[方程(1)];第二步,硅酸之间或硅酸与 TEOS 之间发生缩合反应[方程(2)、(3)]^[16-17]:



在制备 SiO₂ 纳米粒子的反应体系中,原料配比、温度、转速等因素都会对微粒的形貌产生影响^[18-19]。控制反应温度为 60℃、转速为 190 r/min,改变原料纯水、无水乙醇、氨水、TEOS 的比例($\alpha =$

13.32 : 11.92 : 1.92 : 1, $\beta = 0.5 : 5 : 0.75 : 1$ 两种质量比),即可制备得到分散性良好且不同粒径大小的烷基 SiO₂ 纳米粒子,结果如图 2 所示。



(a) 原料质量比为 α

(b) 原料质量比为 β

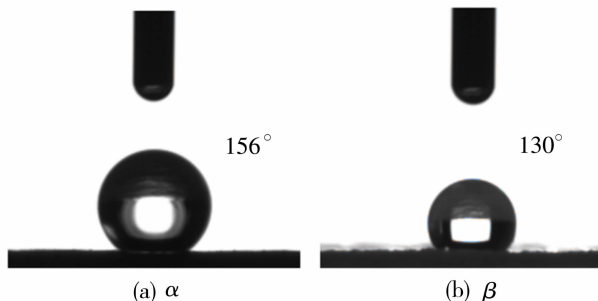
图 2 SiO₂ 纳米粒子形貌图

Fig. 2 Morphology of SiO₂ nanoparticles

图 2 为不同原料质量比对 SiO₂ 纳米粒子形貌的影响。当原料质量比分别为 α 、 β 时,可观察到 SiO₂ 纳米粒子的平均粒径分别约为 50 nm[见图 2(a)]、400 nm[见图 2(b)],且颗粒紧密堆积,分散均匀。对比 SiO₂ 纳米粒子粒径可知,增大氨水、TEOS 用量,提升纯水与无水乙醇的比例,可制备得到粒径更小的 SiO₂ 纳米粒子。

2.1.2 膜表面接触角

接着探究不同粒径大小的 SiO₂ 纳米粒子制备得到的烷基 SiO₂ 浸涂液对 PTFE 膜疏水改性效果的影响。将不同原料质量比 α 、 β 制备得到的 SiO₂ 纳米粒子做进一步烷基化改性,得到 A、B 2 种烷基 SiO₂ 浸涂液,通过浸涂的方式,制备得到改性后 PTFE 平板膜,接触角测试结果如图 3 所示。



(a) α

(b) β

图 3 不同原料质量比改性后 PTFE 平板膜接触角

Fig. 3 Contact angle of modified PTFE flat membrane with different raw material mass ratios

由图 3 可知,通过 A、B 2 种浸涂液分别改性过的膜,表面接触角分别为 156°和 130°。结合 2.1.1 结果可知,采用原料质量比 α 制备得到的 SiO₂ 纳米粒子粒径更小,浸涂液改性过后的膜表面接触角数值更大,膜疏水性能更优。因此,后续实验采用的原料比例为 α 。

2.2 烷基 SiO₂ 浸涂液制备时长对膜改性效果的影响

2.2.1 膜表面接触角

控制 MTES/TEOS 质量比为 3 : 1, 探究不同制备时长所得的烷基 SiO₂ 浸涂液对膜改性的影响, 制备时长分别为 12、24、36、48、60、72 h, 采用不同制备时长的烷基 SiO₂ 浸涂液对 PTFE 膜进行疏水改性, 改性处理后, 对 PTFE 膜进行表面接触角测试, 结果如图 4 所示。

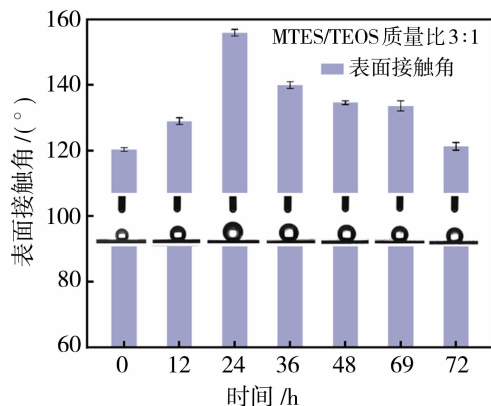


图4 烷基 SiO₂ 浸涂液制备时长对膜表面接触角的影响

Fig. 4 Effect of preparation time of alkyl SiO₂ dipping solution on the contact angle of membrane surface

由图 4 可知, PTFE 原膜的接触角为 120°。控制 MTES 与 TEOS 质量比恒定, 随着烷基 SiO₂ 浸涂液制备时间的延长, 疏水改性膜表面接触角呈现出先增大后减小的趋势。分析认为, 当浸涂液制备时间较短时, MTES 疏水改性 SiO₂ 纳米粒子反应未完全; 随着浸涂液制备时间的延长, SiO₂ 表面上的羟基与 MTES 反应完全, 膜表面接触角数值增大; 随着浸涂液制备时间的进一步延长, SiO₂ 纳米粒子发生团聚, 浸涂液稳定性下降, 膜表面接触角数值下降。对比不同制备时长的烷基 SiO₂ 浸涂液对膜改性后的接触角结果可得, 浸涂液制备 24 h 后对膜进行改性处理, 膜表面接触角数值最大, 可达 156°。对比原膜, 疏水性能大幅提升, 超疏水效果显著。

2.2.2 膜表面粗糙度

为进一步探究不同制备时长所得的烷基 SiO₂ 浸涂液对膜改性效果差异的原因, 对改性后的 PTFE 膜表面进行了粗糙度测试, 结果如图 4 所示。粗糙度测试中, S_z 为最大峰高和最大谷深的和,

μm ; S_a 是基于区域形貌粗糙度的评定参数, 表示相对于表面的平均面, 各点高度差的绝对值的平均值, μm 。 S_z 和 S_a 值同时最小时, 说明此时构建了粗糙结构的膜表面与未经改性的 PTFE 膜最为接近, 纳米粒子涂层在膜表面的规整度达到最优值, 即最均匀^[13, 20-21]。

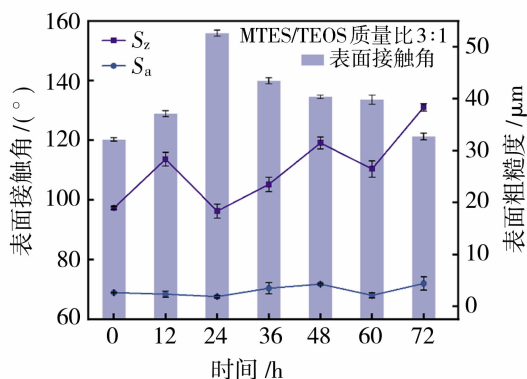


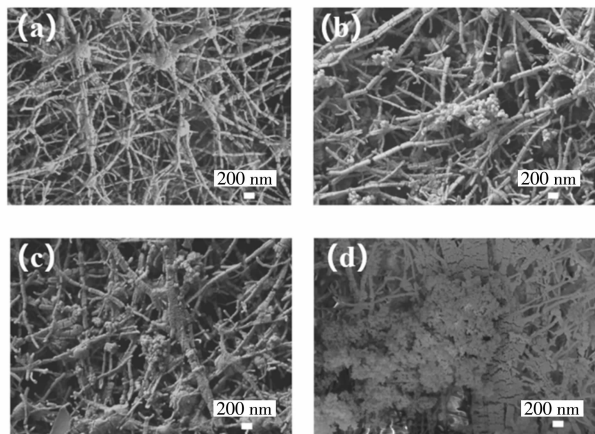
图5 烷基 SiO₂ 浸涂液制备时长对膜表面粗糙度的影响
Fig. 5 Effect of preparation time of alkyl SiO₂ dipping solution on the surface roughness of the membrane

由图 5 可得, 随着烷基 SiO₂ 浸涂液制备时间的延长, 膜表面粗糙度呈现出波动式上升的变化趋势。分析认为, 初始阶段浸涂液未反应完全, 溶液中存在大小不一的 SiO₂ 粒子, 粒径不同导致 S_z 值增大; 随反应时间延长, 大小均一的 SiO₂ 粒子逐步形成, 粒径相同的烷基纳米 SiO₂ 粒子统一镶嵌在膜表面, S_z 和 S_a 值均与原膜趋同, 在不改变膜表面粗糙度的前提下实现膜疏水; 随着反应时间进一步延长, SiO₂ 粒子发生团聚, 在膜表面浸涂后易发生脱落, 由此, 导致 S_z 值持续升高, 膜疏水性下降。当烷基 SiO₂ 浸涂液制备时长为 24 h 时, S_z 与 S_a 数值同时趋同于原膜数值, 证明此时制备的膜最为规整、均匀, 且此时的膜表面接触角数值最大, 最高可达 156°。

2.2.3 膜表面形貌

为继续探究不同制备时长所得的烷基 SiO₂ 浸涂液对膜形貌的影响, 对原膜及改性后的膜进行了形貌结构测试。结果如图 6 所示。图 6(a) 为原膜, 图 6(b)、6(c)、6(d) 分别为浸涂液制备 12 h、24 h、72 h 后对膜进行浸涂得到的形貌变化图像。

从图 6 可知, 当浸涂液制备时间较短时, SiO₂ 纳米粒子在膜表面形成均匀的微纳米粗糙结构凝聚物[见图 6(b)、6(c)]。随着烷基 SiO₂ 浸涂液制备时间的延长, SiO₂ 纳米粒子在膜表面严重堆积[见图 6(d)]。



(a) 原膜; (b), (c), (d) 制备时间 12, 24, 72 h
浸涂液改性膜

图6 烷基 SiO₂ 浸涂液制备时长对膜表面形貌的影响
Fig. 6 Effect of preparation time of alkyl SiO₂ dipping solution on the surface morphology of the membrane

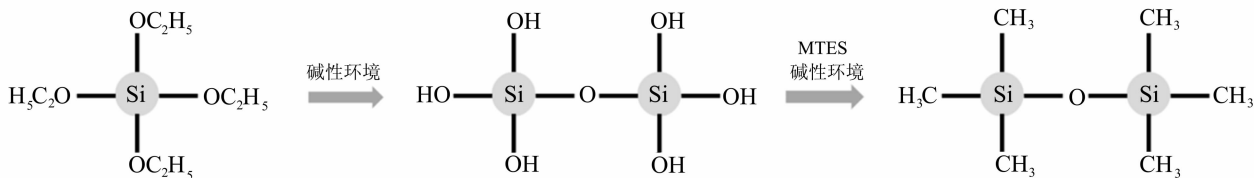


图7 MTES 在碱性条件下接枝改性 SiO₂ 纳米粒子反应机制

Fig. 7 Reaction mechanism of SiO₂ nanoparticles grafted by MTES under alkaline conditions

综上所述,烷基 SiO₂ 浸涂液的最佳制备时长为 24 h.

2.3 MTES/TEOS 质量比对膜改性效果的影响

2.3.1 膜表面接触角

控制反应时长为 24h,探究 MTES 与 TEOS 质量比对膜改性效果的影响,调节 MTES/TEOS 质量比为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1,制备得到烷基 SiO₂ 浸涂液.进而,采用制备的烷基 SiO₂ 浸涂液对 PTFE 多孔膜进行浸涂处理,最终得到疏水改性的 PTFE 多孔膜,测试其表面接触角,结果如图 8 所示.

由图 8 可知,当制备时间相同,随着 MTES 与 TEOS 质量比的增加,烷基 SiO₂ 浸涂液处理后的膜表面接触角呈现出先增大后减小的趋势.分析认为,随着 MTES 投加量的增加,更多的疏水性烷基 SiO₂ 纳米粒子附着在 PTFE 膜表面,膜表面接触角数值增大;继续增加 MTES 的用量, SiO₂ 纳米粒子会发生聚集,浸涂液稳定性下降,膜表面接触角数值下降.对比不同 MTES 与 TEOS 质量比对膜改性后的接触角结果可得,当 MTES 与 TEOS 质量比为 3 : 1 时,膜表面接触角数值最大,最高可达 156°.

结合上述膜表面接触角、粗糙度以及形貌测试分析认为,前期通过 TEOS 制备得到 SiO₂ 纳米粒子表面为羟基,具有亲水性.加入有机改性剂后,MTES 能与 SiO₂ 表面的羟基反应,将疏水性基团甲基接枝到 SiO₂ 纳米粒子表面,得到疏水性烷基 SiO₂ 浸涂液,反应过程如图 7 所示.反应时间较短时,MTES 接枝改性 SiO₂ 未完全, SiO₂ 表面的羟基无法充分参与反应.随着反应时间的增加,大量的 MTES 中的疏水基团接枝到 SiO₂ 表面,提升了烷基 SiO₂ 纳米粒子表面的疏水性,进而增大了膜表面接触角,膜表面疏水性能提高.24 h 时构建的烷基 SiO₂ 纳米粒子在膜表面达到饱和,MTES 与 SiO₂ 的表面羟基反应基本达到了平衡.随着反应时间的进一步延长, SiO₂ 纳米粒子发生严重聚集,浸涂液稳定性降低,PTFE 膜表面接触角下降,导致膜疏水性能下降.

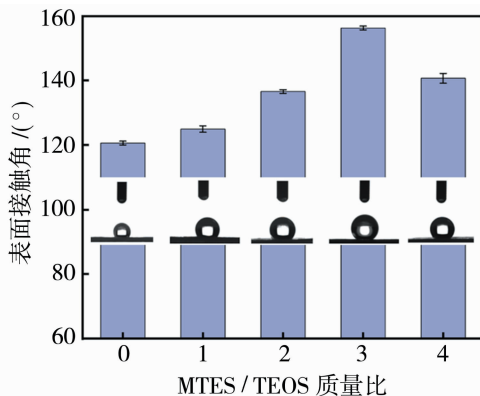


图8 MTES/TEOS 质量比对膜表面接触角的影响
Fig. 8 Effect of MTES/TEOS mass ratio on the contact angle of membrane surface

2.3.2 膜表面粗糙度

为了进一步探究 MTES 与 TEOS 质量比对膜改性效果的影响,对改性后的 PTFE 膜表面进行了粗糙度测试,结果如图 9 所示.

由图 9 可知,随着 MTES/TEOS 质量比的增加,膜表面粗糙度呈现出增大-减小-增大的变化趋势.分析认为,当 MTES 用量较少时, SiO₂ 粒子疏

水改性未完全;当 MTES 用量过多时, SiO₂ 粒子发生团聚,均会导致 S_z 值增大。当制备烷基 SiO₂ 浸涂液的 MTES/TEOS 质量比为 3 : 1 时, S_z 与 S_a 数值同时达到最小,证明此时构建的膜表面与原膜最为接近,涂层在膜表面的规整度最优,且此时的膜表面接触角数值最大,膜疏水性能最优。

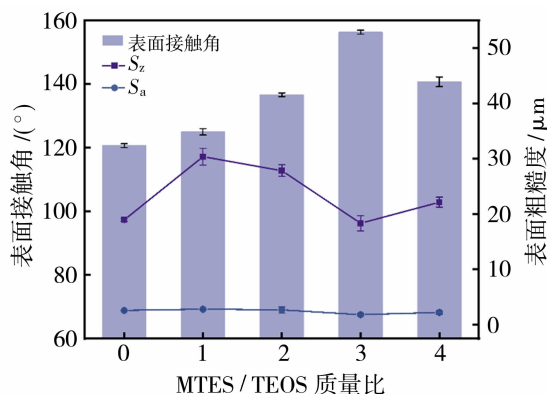
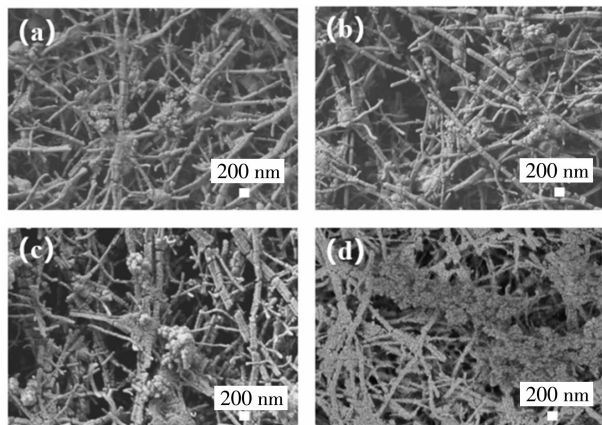


图9 MTES/TEOS 质量比对膜表面粗糙度的影响

Fig. 9 Effect of MTES/TEOS mass ratio on membrane surface roughness

2.3.3 膜表面形貌

为继续探究 MTES/TEOS 质量比对膜改性形貌的影响,对原膜及改性后的膜进行了形貌结构测试。图 10 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为调节 MTES/TEOS 质量比为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1 制备得到烷基 SiO₂ 浸涂液后,对膜进行浸涂得到的膜表面形貌图像。



MTES/TEOS 质量比:(a) 1 : 1; (b) 2 : 1; (c) 3 : 1; (d) 4 : 1

图10 MTES/TEOS 质量比对膜表面形貌的影响

Fig. 10 Effect of MTES/TEOS mass ratio on membrane surface morphology

由图 10 可知,图 10 (d) 相较于 10 (a)、(b)、(c),膜表面 SiO₂ 纳米粒子聚集严重。

综合上述膜表面接触角、粗糙度以及形貌测试分析认为,由于 MTES 与 SiO₂ 溶胶反应后在 SiO₂ 纳米粒子表面引入疏水性基团,进一步对 PTFE 膜改性形成疏水特征。因此,MTES 用量对浸涂液的疏水性能有显著的影响。当 MTES 与 TEOS 质量比小于等于 3 时,随着 MTES 投加量增加,更多的疏水性烷基 SiO₂ 纳米粒子可以附着在 PTFE 平板膜表面,使膜表面疏水性能提升;当增加 MTES 的用量使质量比大于 3 时,额外的 MTES 不仅不能继续与 SiO₂ 纳米粒子表面反应,还会导致 SiO₂ 纳米粒子发生严重的团聚性堆积,使得膜表面均匀性变差,接触角减小。

综上所述,制备烷基 SiO₂ 浸涂液的最适 MTES/TEOS 质量比为 3 : 1。

3 结论

1) 纯水、乙醇、氨水、TEOS 的比例影响所制备的 SiO₂ 纳米粒子粒径,增加氨水、TEOS 用量,提升纯水与无水乙醇的比例可以减小粒径。纯水、乙醇、氨水、TEOS 的质量比 $\alpha = 13.32 : 11.92 : 1.92 : 1$,所制备的 SiO₂ 纳米粒子平均粒径为 50 nm。

2) 烷基 SiO₂ 浸涂液制备过程中,浸涂液制备时长和 MTES 与 TEOS 比例均影响浸涂改性后 PTFE 膜疏水性,且存在最优值。烷基 SiO₂ 超疏水浸涂液制备时长为 24 h、MTES/TEOS 质量比为 3 : 1 时,对 PTFE 膜进行浸涂处理,膜表面接触角最高可达 156°,超疏水效果显著。膜表面烷基 SiO₂ 纳米粒子重塑的微纳结构起到了构建膜表面疏水结构的作用。

参考文献:

- [1] 顾榴俊. 聚四氟乙烯及其应用研究进展[J]. 浙江化工, 2020, 51(3): 1—5.
- [2] 张香归. 超疏水-超亲油聚四氟乙烯超细纤维膜的制备及应用研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [3] 连衍成, 梁富源, 贺建超, 等. 超疏水聚四氟乙烯材料制备工艺的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2023, 43(2): 231—241.
- [4] 吴强, 周军浩, 李一心, 等. 具有坚固孔隙结构的超疏水纳米纤维膜设计用于膜蒸馏[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(1): 63—70.
- [5] 杨跃, 任亚涛, 赵子龙, 等. 基于膜吸收法处理垃圾渗滤液废水的研究[J]. 现代化工, 2023, 43(7): 176—181.
- [6] 董文瑞, 喻媛, 杨悦悦, 等. 超疏水膜在油水分离中的应用的研究进展[J]. 化工新型材料, 2019, 47(S1): 16—19.

- [7] Wang P, Li C, Zhang D, *et al.* Recent advances in chemical durability and mechanical stability of superhydrophobic materials: Multi-strategy design and strengthening[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 129(34):40–69.
- [8] Wang S Q, Wang Y M, Zhou Y C, *et al.* Scalable-manufactured superhydrophobic multilayer nanocomposite coating with mechanochemical robustness and high-temperature endurance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(31):35502–35512.
- [9] 李国滨, 刘海峰, 李金辉, 等. 超疏水材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(12):142–150.
- [10] 朱耿增, 杜宝帅, 王晓明, 等. 超疏水涂层制备方法研究进展[J]. *炼油与化工*, 2023, 34(4):15–19.
- [11] 顾佳华, 王惠婷, 戴鑫鑫, 等. 超疏水纺织材料研究现状[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(2):24–29.
- [12] 刘 振, 许志浩. 聚丙烯中空纤维膜的超疏水改性[J]. *天津工业大学学报*, 2017, 36(1):15–19.
- [13] 车振宁, 刘国昌, 郭春刚, 等. 基于全氟硅烷/烷基 SiO₂ 协同效应的 PTFE 中空纤维膜表面超疏水改性研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(7):19–23.
- [14] 王 佳, 赵 毅, 杨 臻, 等. 超疏水 SiO₂@OTES 自清洁涂层的制备及性能[J]. *应用化工*, 2023, 52(4):1115–1120.
- [15] 李清江, 杨 莹, 蒋 莉, 等. 表面改性纳米二氧化硅粒子制备与分散性表征分析[J]. *实验技术与管理*, 2019, 36(10):159–162.
- [16] 陈 博, 陈学琴, 任 军, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究进展[J]. *有机硅材料*, 2017, 31(5):396–400.
- [17] 全元东, 刘雨薇, 陈拥强, 等. 纳米 SiO₂ 微球的制备及其结构与性能研究[J]. *中国陶瓷*, 2024, 60(2):9–19.
- [18] 楚诗好, 郑志皓, 何承珂, 等. 二氧化硅/聚四氟乙烯疏水海绵的制备[J]. *武汉工程大学学报*, 2022, 44(2):170–173, 218.
- [19] 鄢 俊. 改性二氧化硅粒子的制备及其对水性树脂的超疏水改性[D]. 广州:华南理工大学, 2022.
- [20] 廖奕鸥, 冯 辉, 张重远. 激光共聚焦显微镜测量表面粗糙度的探究[J]. *分析测试技术与仪器*, 2023, 29(2):203–208.
- [21] 张艳华, 葛 鹰. 激光共聚焦显微镜在铜箔表面粗糙度测量中的应用[J]. *印制电路信息*, 2020, 28(3):26–29.

Effect of alkyl SiO₂ dipping solution on the superhydrophobic modification of PTFE membranes

SHAO Wei¹, PENG Qianqian^{1,2}, GUO Chungang², CHANG Na¹,
WANG Haitao³, LIU Guochang²

- (1. College of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane has a wide application prospect in membrane contactor processes such as membrane distillation and membrane absorption. In this research, a colloidal solution of silica (SiO₂) nanoparticles was prepared by sol-gel method, using pure water, anhydrous ethanol, ammonium hydroxide, and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as raw materials. Then, with methyl triethoxysilane (MTES) used as the organic modifier, SiO₂ nanoparticles were modified on the surface to prepare the alkyl SiO₂ dipping solution. This research investigated the effect of raw material ratio on the particle size of SiO₂ nanoparticles, along with the effects of preparation time and mass ratio of MTES to TEOS on the hydrophobic modification of PTFE film were further investigated. The results show that the size of SiO₂ nanoparticles can be reduced by increasing the amount of ammonium hydroxide and TEOS, and increasing the ratio of pure water to anhydrous ethanol. Extending the preparation time or increasing the mass ratio of MTES to TEOS could increase the contact angle of the membrane surface at first and then decreased. When the mass ratio of raw material was 13.32 : 11.92 : 1.92 : 1 (pure water, anhydrous ethanol, ammonium hydroxide, and tetraethyl orthosilicate), the preparation time of alkyl SiO₂ dipping solution was 24 h, and the mass ratio of MTES to TEOS was 3 : 1, the surface contact angle of the modified PTFE membrane reached 156°, and the superhydrophobic effect was significant.

Key words: alkyl silica; polytetrafluoroethylene membrane; superhydrophobic; sol-gel