

疏水改性聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜 及其在醇水分离中的应用

吴志超¹, 刘 娣², 华从贵², 吴明元¹, 吴庆云¹,
刘久逸¹, 杨建军¹, 张建安^{1*}

(1. 安徽大学 化学化工学院, 合肥 230601; 2. 安徽科纳诺膜科技有限公司, 合肥 230088)

摘要: 通过两步改性策略增强 PTFE 中空纤维膜的疏水性, 以提高其在醇水分离中的性能。首先, 利用支化聚乙烯亚胺(PEI)与戊二醛(GA)形成交联网络包覆在膜纤维上, 随后通过硬脂酰氯(SC)接枝长碳链, 降低膜的表面能并增加粗糙度。通过 FTIR、XPS 和 SEM 表征了改性前后膜的表面化学和形貌变化, 并对改性前后水接触角、透气性和醇水分离性能等进行分析。结果表明, 改性膜的水接触角从 $(118.8 \pm 0.5)^\circ$ 提升至 $(141.7 \pm 0.9)^\circ$, 透气性保持良好。拉伸强度为 53.86 MPa, 断裂伸长率为 90.7%, 弹性模量为 307.2 MPa, 与原始膜的力学性能相比没有降低。在化学和物理清洗后, 改性膜的性能保持稳定。醇水分离测试显示, 改性膜的乙醇渗透通量为 $285.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 分离因子为 10.25, 表明其具有优异的分选性能和耐久性。

关键词: PTFE 中空纤维膜; 疏水; 醇水分离

中图分类号: TQ317.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0124-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.013

乙醇是世界上使用最多的生物燃料, 随着工业化和城市化的不断发展, 乙醇的使用越来越广泛, 如何更有效地回收和浓缩乙醇、降低成本和解决环境问题是目前面临的严峻挑战^[1-2]。传统的分离方式如蒸馏和蒸发等, 存在成本高、环境不友好、难以回收热敏性物料等缺点^[3]。膜分离技术具有分离效率高、能耗低、环境效益好等优点, 近些年来得到快速发展, 已成为解决水资源危机、能源危机等重大问题的关键技术。

在膜分离技术中, 膜蒸馏(MD)是一种采用疏水膜进行物料分离的新型分离工艺。它是将膜法和热法相结合, 传质动力是膜两侧的蒸汽压差, 广泛应用于海水淡化、废水处理、热敏性物料分离等领域^[4-8]。根据结构差异, MD 通常分为四种形式, 分别是直接接触式^[9](DCMD)、气隙式^[10](AGMD)、吹扫气式^[11](SGMD)以及真空式^[12](VMD)。其中, VMD 是四种形式中膜通量最大的一种, 其在透过侧利用真空泵制造负压, 极大地增加了膜两侧的

收稿日期: 2025-03-11; 修改稿收到日期: 2025-04-10

基金项目: 安徽省留学人员创新重点项目(2019LCX006); 国家自然科学基金项目(51973001)

第一作者简介: 吴志超(1998-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子材料。* 通讯作者, E-mail: jianan@ahu.edu.cn

引用本文: 吴志超, 刘 娣, 华从贵, 等. 疏水改性聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜及其在醇水分离中的应用[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 124-132, 142.

Citation: Wu Z C, Liu D, Hua C G, *et al.* Hydrophobically modified polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes and their applications in ethanol-water separation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 124-132, 142.

蒸汽压差,从而使得膜通量激增;透过膜的水蒸气将在外部冷凝器中冷凝,其汽化潜热也可以被重新利用,因此 VMD 的热损失较小。

膜材料的特性直接影响 MD 的效率。聚丙烯^[13](PP)、聚偏氟乙烯^[14](PVDF)和聚四氟乙烯^[15](PTFE)是广泛应用于 MD 的三种典型材料,其中 PTFE 中空纤维膜疏水性最强,且具有优异的机械稳定性、耐腐蚀性、热稳定性和较高的组件填充密度,是理想的膜分离材料^[16]。然而,MD 过程中膜的孔隙润湿问题会导致性能衰减,因此制造出具有良好抗润湿性能的高效耐用膜至关重要^[17]。如 Ding 等^[18]使用聚二甲基硅烷和聚偏二氟乙烯通过吸力涂层在基材上构建薄的复合层,然后将基材浸入二氧化硅浴中,制备出超疏水性聚丙烯多孔中空复合膜,改善其在 VMD 中的润湿性、通量、截留率和防污性。Wang 等^[19]通过烧结电离心纺丝制成纤维表面有规则葡萄状的超细纤维聚(乙烯基吡咯烷酮)(PVP)/PTFE 膜,具有超高渗透性和优异的油/水乳液分离效率等优点。Park 等^[20]使用 SiO₂ 纳米颗粒和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基三氯硅烷(FOTS)在聚四氟乙烯(PTFE)上制备了超疏水薄膜,对渗透气体表现出更好的选择性。以上研究均表明提高膜的疏水性和耐久性是优化膜分离性能的有效途径。但由于 PTFE 膜的表面能低,常规聚合物对膜的黏附能力不足,改性物质在长期运行中容易脱落,膜改性后的疏水效果不持久,而交联形成的聚合物网络包覆在膜纤维上可以提高膜疏水效果的稳定性。

在此,通过两步改性策略增强 PTFE 中空纤维膜的疏水性,以提高其在醇水分离中的性能。首先利用 PEI 和 GA 发生席夫碱反应,原位形成的交联网络缠绕在膜丝纤维上,然后用 SC 与交联网络上的活性位点氨基发生亲核取代反应,接枝长碳链,得到疏水 PTFE 中空纤维膜。最后,对改性前后 PTFE 中空纤维膜的化学成分、表面形貌、疏水性和醇水分离性能等进行全面考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚四氟乙烯中空纤维膜(平均孔径=0.2 μm,膜丝内径=0.7 mm,膜丝外径=1 mm,孔隙率 54.83%),安徽科纳诺膜技术有限公司提供;乙醇(EtOH,≥99.7%)、戊二醛(GA,50%)、硬脂酰氯

(SC,97%)、三氯甲烷(CHCl₃,99%)、三乙胺(TEA,99%),上海阿拉丁有限公司;支化聚乙烯亚胺(PEI, M_w=800)、异丙醇(IPA,≥99.7%)、盐酸(HCl,质量分数 36.0%~38.0%)、氢氧化钠(NaOH)、次氯酸钠(NaClO),国药集团化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。除非另有说明,否则所有试剂均为分析级试剂,无需进一步纯化即可使用。

磁力搅拌器(DF-101S),河南豫华仪器科技有限公司;真空干燥箱(LY-608-30),广东立一科技有限公司;接触角测量仪(DC-200),广州晟鼎精密仪器有限公司;透气装置,自制;傅里叶变换红外光谱仪(Vertex80+Hyperion2000),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(S-4800),日本 Hitachi 公司;X 射线光电子能谱仪(Escalab250Xi),美国赛墨飞世尔;智能电子拉力试验机(XLW),济南兰光机电技术有限公司。

1.2 PTFE 中空纤维膜疏水改性

图 1 显示了 PTFE-A 的制备过程。首先,将原始 PTFE 中空纤维膜用乙醇和去离子水超声洗涤,去除可能吸附在膜孔隙的污染物,洗涤完后干燥,得到 PTFE-U。然后,取适量 PEI 加入到水中,室温搅拌 0.5 h 使其完全溶解,得到一定浓度的 PEI 溶液。将 PTFE-U 放入到 IPA 中预润湿后,取出并放入到 PEI 溶液中浸泡 10 h。然后往里滴加适量 GA,在 60 ℃ 下搅拌反应 1 h 后取出烘干,得到 PTFE-I,根据不同配比得到的中空纤维膜分别命名为 PTFE-I1、PTFE-I2、PTFE-I3、PTFE-I4 和 PTFE-I5。具体组分配比如表 1 所示。取 SC 溶解在三氯甲烷中配置质量分数 2% 的溶液,并加入适量三乙胺作催化剂,将 PTFE-I1~PTFE-I5 分别浸入到 SC 溶液中室温搅拌 12 h 后,取出用三氯甲烷清洗掉多余未反应的 SC。烘干后分别得到 PTFE-A1~PTFE-A5。

表 1 PTFE 中空纤维膜疏水改性实验配方
Table 1 Formulation for hydrophobic modification experiment of PTFE hollow fiber membranes

样品	H ₂ O/g	PEI/g	GA/g
PTFE-I1	20	0.2	0.10
PTFE-I2	20	0.3	0.15
PTFE-I3	20	0.4	0.20
PTFE-I4	20	0.5	0.25
PTFE-I5	20	0.6	0.30

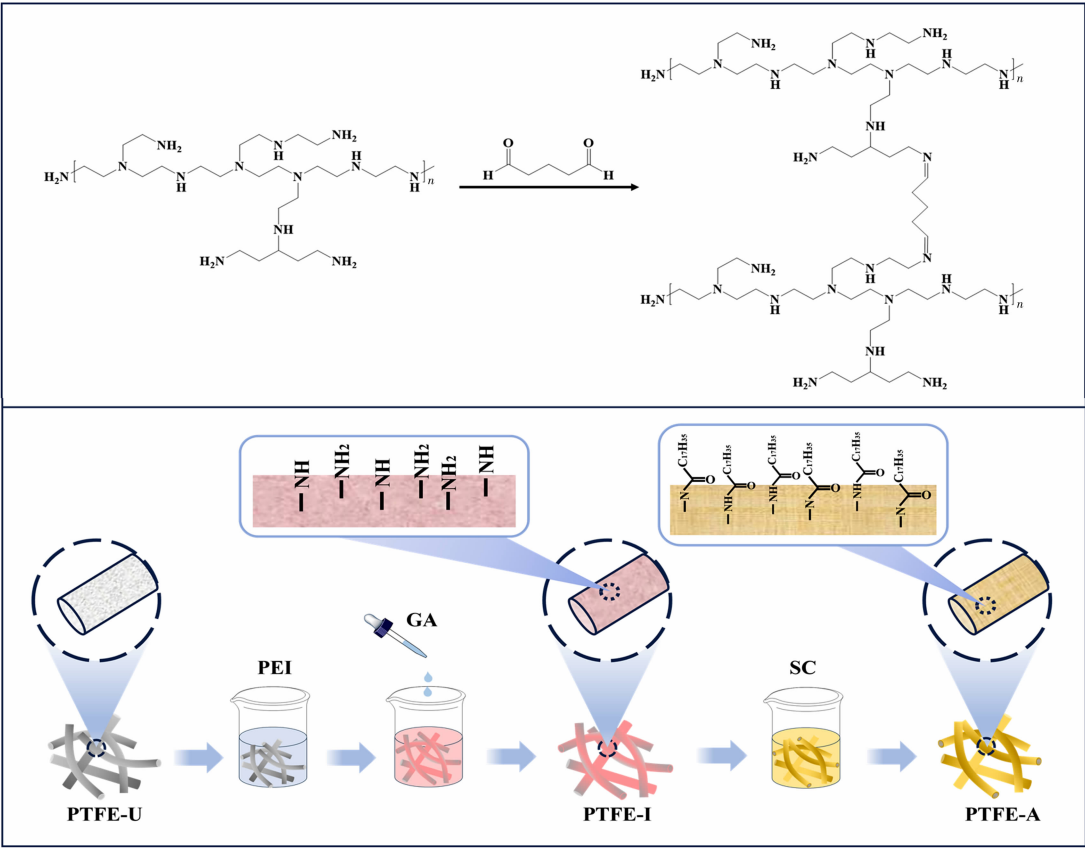


图 1 PTFE-A 的制备示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of PTFE-A

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱(FTIR)测试

室温下通过傅里叶变换红外光谱仪(Vertex80+Hyperion2000)分别对原始膜 PTFE-U 和改性膜 PTFE-I 和 PTFE-A 进行测试,扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。

1.3.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析测试

使用导电胶将测试样品 PTFE-U、PTFE-I 和 PTFE-A 固定后,在室温下通过 X 射线光电子能谱仪(Escalab250Xi)测量改性前后膜的元素组成以及化学结合状态。

1.3.3 扫描电子显微镜(SEM)测试

将测试样品 PTFE-U、PTFE-I3 和 PTFE-A3 通过导电胶固定在样品台上,对样品进行 90 s 的表面喷金处理,然后通过扫描电子显微镜(Regulus8230)观察膜内外表面的微观形貌。

1.3.4 水接触角分析测试

在室温下使用接触角测量仪(DSAIOMKZ)进行水接触角(WCA)测试,将每次测试的去离子水量设置为 5 μL,每个样品选取 5 个不同位置进行测试,取平均值。

试,取平均值。

1.3.5 透气性测试

透气性测试仪器是一种含有真空压力表的自制装置(如图 2)。装置的一侧连接真空泵,一侧连接测试针头,针头用来连接需要进行测试的 PTFE 中空纤维膜。在进行透气性测试前,截取 20 cm PTFE中空纤维膜,将膜的一端封死,另一端连接在测试针头上,打开阀门,启动真空泵,当压力达到-0.09 MPa时,同时关闭真空泵和阀门,记录压力表指针归零的时间,每个样品测 3 次取平均值。

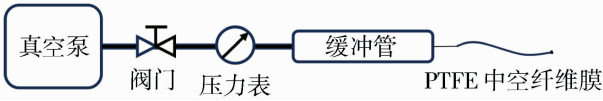


图 2 自制的透气性测试装置
Fig. 2 Self-made air permeability test device

1.3.6 耐化学清洗测试

对 PTFE-A 进行为期 16 d 的化学清洗测试。将膜分别浸泡在 pH=2(HCl)、pH=12(NaOH)和 NaClO(2 000 mg/L)溶液中,第 1、2、4、8 和 16 d 取出样品,并测试其水接触角和透气性。

1.3.7 物理清洗测试

将 PTFE-A3 放置在乙醇溶液中,将装有乙醇溶液和 PTFE-A3 的烧杯放置在数控超声波清洗器中,进行超声清洗 30 min。结束后将 PTFE-A3 取出放入新的乙醇溶液中,再进行超声清洗。以上操作循环 3 次,在最后一次结束后取出并烘干 PTFE-A3,测试其水接触角和透气性,每个样品独立测量 3 次以保证准确性。

1.3.8 力学性能分析

通过智能电子拉力试验机在室温下进行应力-应变测试,拉伸速度设置为 100 mm/min。

1.3.9 醇水分离性能测试

采用如图 3 所示的膜蒸馏装置测试膜的醇水分离性能。首先,配置质量分数为 3% 的乙醇溶液,然后倒入膜蒸馏装置的原料罐中,并开始加热,使原料罐内的溶液温度逐渐升高。当溶液温度达到设定的阈值后,打开循环泵,调整流量;同时,打开真空泵,为膜蒸馏过程提供一定的压力差,促进乙醇的透过。经过 2 h 的持续蒸馏,将收集到的乙醇产物进行称重,并使用酒精计检测其浓度。最终,将每次测试的结果详细记录下来,以便后续的数据分析和对比。每个样品均独立进行了 5 次重复测试以确保测试结果的准确性和可靠性。并且在每一次循环测试之后,对改性膜进行水接触角和透气性测试,以观察其性能变化,分析其稳定性。

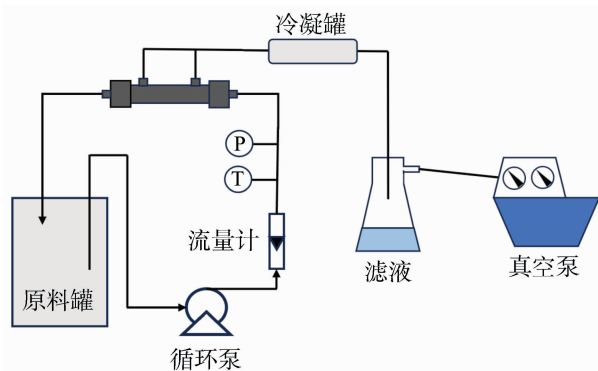


图3 膜蒸馏装置

Fig. 3 Membrane distillation device

乙醇渗透通量和分离因子分别由式(1)和式(2)进行计算^[1]:

$$J = \frac{W}{A \times T} \quad (1)$$

式中: J 为渗透通量, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W 为乙醇质量, g ; A 为有效面积, 取 0.17 m^2 ; T 为过滤时间, h 。

$$\alpha = \frac{C_{E,p}/C_{W,p}}{C_{E,f}/C_{W,f}} \quad (2)$$

式中: α 为分离因子; $C_{E,f}$ 和 $C_{W,f}$ 分别为乙醇和水在进料液中的质量分数, %; $C_{E,p}$ 和 $C_{W,p}$ 分别为乙醇和水在透过液中的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 化学结构与组成

采用傅里叶变换红外光谱分析改性前后 PTFE 膜的表面化学成分。从图 4 中可以明显看到, $1\,149 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,205 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个尖峰, 这代表的是 C—F 键的伸缩振动峰。PTFE-I 膜出现了两个新峰, $1\,655 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应的是 C=N 的拉伸振动, $3\,500 \sim 3\,300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应的是氨基的伸缩振动, 这些特征峰表明 PEI 和 GA 成功反应并形成交联网络缠绕在 PTFE 膜纤维上。 $1\,467 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应的是 C—N 键拉伸振动, $1\,645 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰对应的是 C=O 键拉伸振动, $2\,850 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,919 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别对应的是一 CH_2 和一 CH_3 的对称弯曲振动, 这表明 SC 成功与氨基发生酰胺反应合成酰胺键, 将长碳链接枝到膜表面。

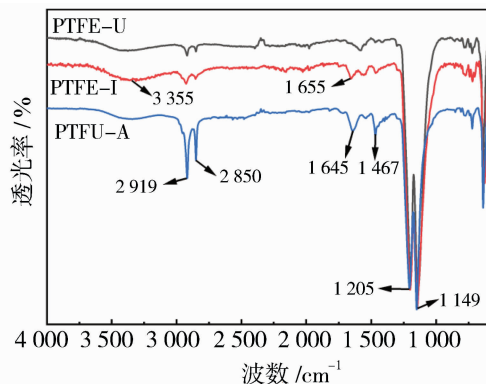


图4 PTFE-U、PTFE-I、PTFE-A 的红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PTFE-U, PTFE-I and PTFE-A

通过 XPS 进一步研究和分析改性前后 PTFE 中空纤维膜的表面化学成分。表 2 总结了 PTFE-U 和 PTFE-A 膜的元素质量分数。从表 2 可以看到, 在元素质量分数分布上, PTFE-U 只有 C(质量分数 50.30%) 和 F(质量分数 49.70%) 两种元素, 而 PTFE-A 则多出两种元素, 分别是 O(质量分数 3.62%) 和 N(质量分数 2.35%), 并且 C 元素含量较改性前有所提高, F 元素有所下降, 这证明了 PEI 和 SC 成功附着在 PTFE 中空纤维膜的纤维上。

PTFE-U 和 PTFE-A 的 XPS 谱图如图 5(a)所示,在 PTFE-U 和 PTFE-A 上可以很明显地看到有两个特征峰,分别是位于 292.0 eV 处的 C 1s 的信号峰和 689.0 eV 处的 F 1s 的信号峰。除此之外,在经过 PEI 和 SC 改性之后,PTFE-A 还多出两个新的峰,分别是位于 531.0 eV 处的 O 1s 的信号峰和 399.0 eV 处的 N 1s 的信号峰。图 5(b)显示的是 PTFE-U 的 C 1s 的核心能级 XPS 谱图,可以看到,PTFE-U 膜的 C 1s 信号分别由位于 284.8 eV (C-C)、292.2 eV(C-F)的 2 个曲线拟合峰组成。图 5(c)显示的是 PTFE-A 的 N 1s 的核心能级 XPS 谱图,可以看到,PTFE-A 膜的 N 1s 信号分别由位于 399.6 eV(N=C)、401.0 eV(N-C=O)

的 2 个曲线拟合峰组成。N=C 键是来自 PEI 和 GA 发生希夫碱反应形成的,N-C=O 键是 SC 与氨基发生酰胺反应得到的。图 5(d)显示的是 PTFE-A 的 C 1s 的核心能级 XPS 谱图,它是由五个曲线拟合峰组成,除了 C-C 和 C-F 峰,还出现了三个新峰,分别位于 287.8 eV (C=O)、285.68 eV (C=N)、285.12 eV(C-N)。C=N 键是 PEI 和 GA 反应形成的,C=O 和 C-N 键是 SC 与氨基发生反应得到的。这些峰的出现,证明了 PEI 与 GA 成功反应形成交联网络缠绕在 PTFE 中空纤维膜的纤维上,SC 与氨基反应将长碳链结构接枝在膜表面。综上所述,XPS 表征表明了改性物质成功附着在 PTFE 中空纤维膜的纤维上。

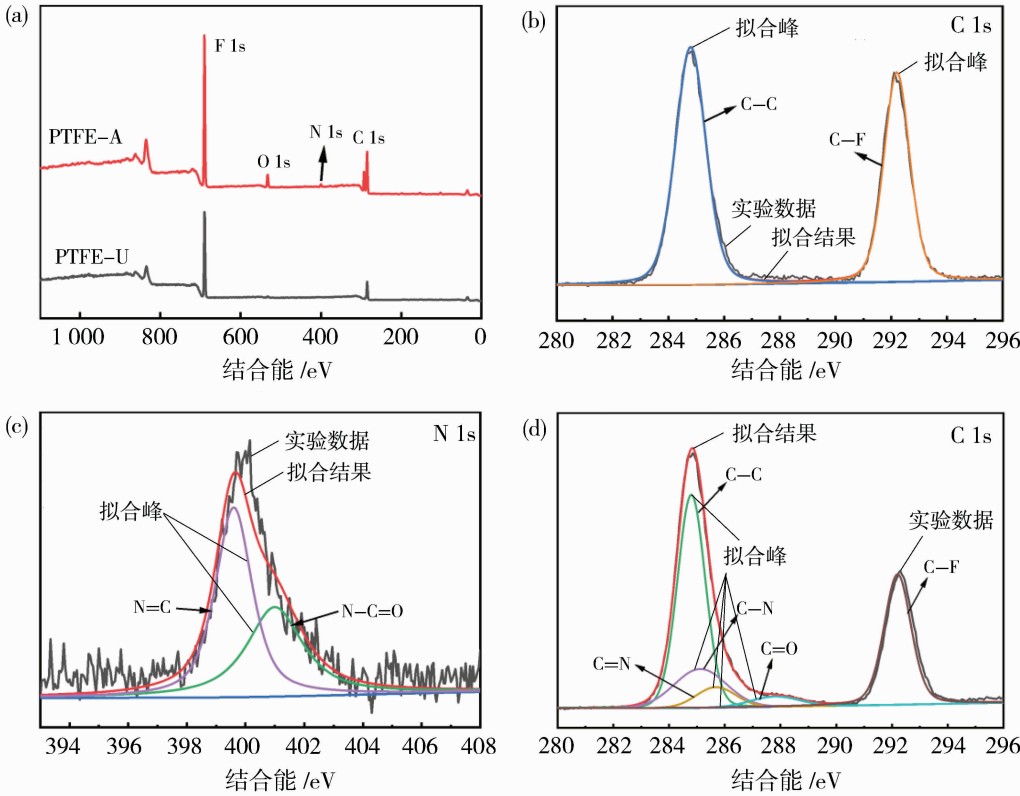


图 5 PTFE-U 和 PTFE-A 的 XPS 谱图(a);PTFE-U 的 C 1s 光谱(b);PTFE-A 的 N 1s 光谱(c)和 C 1s 光谱(d)
Fig. 5 XPS spectra of PTFE-U and PTFE-A (a); C 1s spectra of PTFE-U (b);
N 1s (c) and C 1s (d) spectra of PTFE-A

2.2 膜的表面形貌分析

图 6 显示的是改性前后 PTFE 中空纤维膜内外表面的 SEM 图像。图 6(a)~6(b)分别呈现了原始 PTFE 中空纤维膜的外表面和内表面形貌,可以观察到其具有典型的无规则多孔纤维结构特征。经过 PEI 改性处理后,PTFE-I3 膜的表面形貌发生了显著变化,如图 6(c)~6(d)所示。改性后的 PTFE

膜纤维变粗、节点变大,这是由于支化 PEI 与交联剂 GA 发生反应形成交联网络缠绕在膜纤维上导致的变化。然后将经过 PEI 处理后的 PTFE 中空纤维膜放入 SC 溶液中进行下一步改性,可以很明显地看到,在 PTFE 中空纤维膜的内外表面有很多细小的颗粒附着在膜纤维上,如图 6(e)~6(f)所示。低表面能和粗糙度对增强膜的疏水性至关重要。这

些颗粒的存在不仅证明了 SC 的成功接枝, 降低了膜的表面能, 同时还增加了膜表面的粗糙度, 从而赋予了 PTFE 中空纤维膜更强的疏水性。而且 PTFE 中空纤维膜的大部分孔道得以保留, 没有对其造成孔道堵塞的现象, 这一特性对于维持膜的渗透性能至关重要, 为后续的性能测试提供了可靠保障。

表 2 XPS 测定的 PTFE-U 和 PTFE-A 膜表面的元素组成及含量

Table 2 Elemental composition and content on the surface of PTFE-U and PTFE-A membranes determined by XPS

样品	质量分数/%			
	C	F	O	N
PTFE-U	50.30	49.70	0	0
PTFE-A	65.71	28.32	3.62	2.35

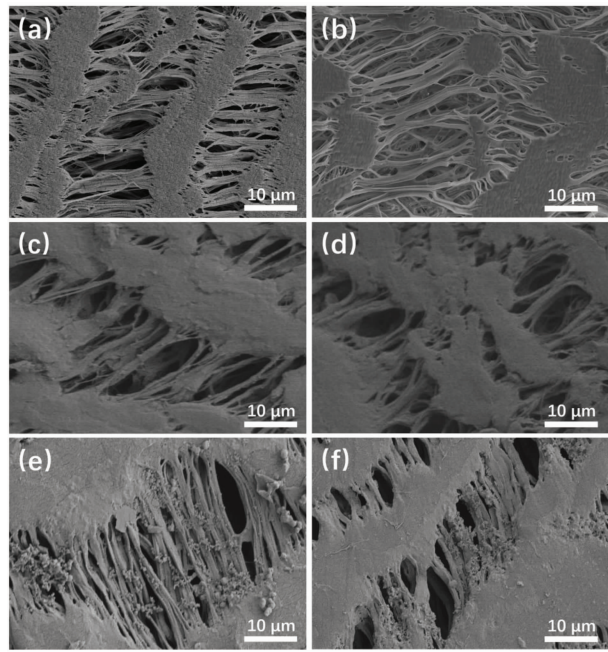


图 6 PTFE-U[(a)、(b)], PTFE-I3[(c)、(d)]和 PTFE-A3[(e)、(f)]的扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of PTFE-U [(a), (b)], PTFE-I3 [(c), (d)] and PTFE-A3 [(e), (f)]

2.3 水接触角和透气性分析

水接触角是表征材料表面润湿性的重要指标^[21]。在膜分离过程中, 表面润湿性直接影响膜的抗污染性能和分离效率。在膜蒸馏等应用中, 透气性直接影响膜的分离效率和通量, 高透气性通常意味着更高的气体传输速率, 从而可提高分离效率^[22]。高疏水性和高透气性是膜蒸馏的理想特性。因此, 通过接触角测量仪和自制的透气性测试仪对

改性前后 PTFE 中空纤维膜的水接触角和透气性进行测试分析。

如图 7 所示, 原始膜 PTFE-U 的水接触角为 $(118.8 \pm 0.5)^\circ$, 由不同配比改性后得到的 PTFE-A1、PTFE-A2、PTFE-A3、PTFE-A4 和 PTFE-A5 膜的水接触角显著增加, 分别为 $(131.6 \pm 0.7)^\circ$ 、 $(135.7 \pm 0.6)^\circ$ 、 $(141.7 \pm 0.9)^\circ$ 、 $(142.5 \pm 0.8)^\circ$ 和 $(143.8 \pm 1.2)^\circ$ 。其中, PTFE-A3 的水接触角相对于 PTFE-A1 和 PTFE-A2 有显著提升, 表明其疏水性得到明显增强。然而, 当进一步增加 PEI 质量分数时, PTFE-A4 和 PTFE-A5 的水接触角并没有显著提升。在透气性测试中, PTFE-U 的压力表指针归零的时间为 (2.8 ± 0.2) s, 证明原始膜具有较好的透气性。改性膜的压力表指针归零时间分别为 (11.4 ± 0.6) s、 (14.1 ± 0.7) s、 (17.6 ± 0.9) s、 (35 ± 1.1) s 和 (51 ± 1.6) s。可以看到, PTFE-A4 和 PTFE-A5 的透气性相较于 PTFE-A3 显著下降, 这是由于改性物质浓度过高, 过度交联导致孔道堵塞, 从而对气体传输产生了阻碍作用。由此说明, PTFE-A3 的配比被确定为最优方案, 其水接触角达到 $(141.7 \pm 0.9)^\circ$, 压力表指针归零时间为 (17.6 ± 0.9) s, 在保持较高疏水性的同时, 仍具有良好的透气性能, 综合性能优于其他改性膜。

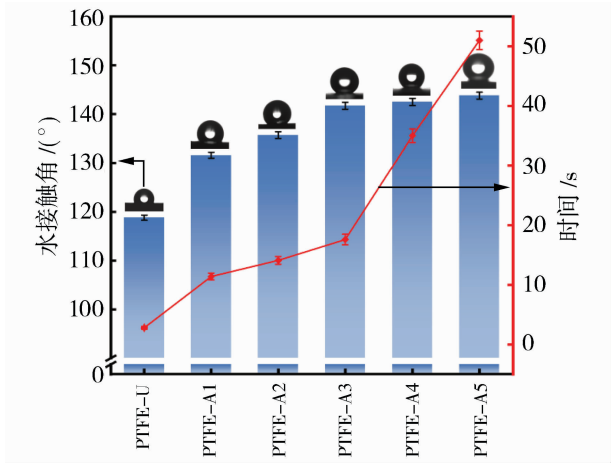


图 7 PTFE 中空纤维膜改性前后的水接触角和透气性
Fig. 7 WCA and air permeability of PTFE hollow fiber membrane before and after modification

2.4 抵抗苛刻清洗的能力

在分离过程中, 膜经常会被污染, 需要通过化学和物理清洗来恢复膜的过滤性能^[23]。首先, 将 PTFE-A3 膜放入到 HCl (pH = 2)、NaOH (pH = 12) 和 NaClO (2 000 mg/L) 溶液中浸泡 16 d。如图

8(a)所示,经过 16 d 的化学浸泡后,PTFE-A3 膜的水接触角分别为 $(141.5 \pm 0.8)^\circ$ 、 $(141.2 \pm 0.7)^\circ$ 和 $(140.6 \pm 0.7)^\circ$,与初始值 $(141.7 \pm 0.9)^\circ$ 相比仅出现微小变化,表明其疏水性几乎未受影响。同时,压力表指针归零的时间分别为 (16.7 ± 0.4) s、 (16.2 ± 0.4) s 和 (15.4 ± 0.3) s,与清洗前的 (17.6 ± 0.9) s 相比变化不明显,说明膜的透气性在化学清洗后仍保持稳定。

然后将 PTFE-A3 置于乙醇溶液中,进行超声

波振动清洗测试来评估膜的耐物理清洗性能。如图 8(b)所示,经过 3 次超声波清洗循环后,PTFE-A3 膜的水接触角为 $(141.2 \pm 0.8)^\circ$,与清洗前相比几乎没有变化;压力表指针归零的时间为 (17.1 ± 0.3) s,与清洗前相比相差不大。综上所述,改性膜 PTFE-A3 在经历化学和物理清洗后,其性能没有明显下降,水接触角和透气性在清洗前后几乎没有变化,证实了 PTFE-A3 膜具有优异的耐化学和物理清洗性能。

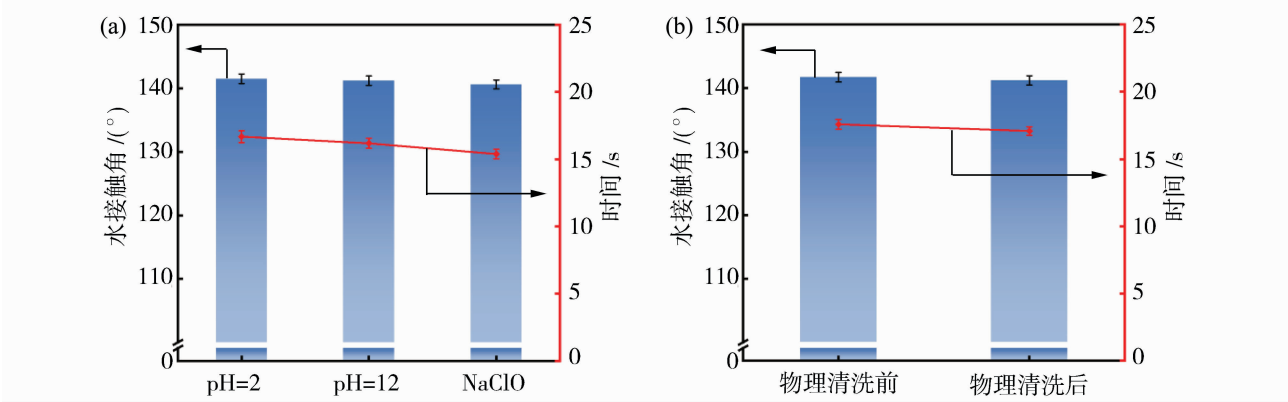


图 8 化学 (a) 和物理 (b) 清洗前后 PTFE-A3 的水接触角和透气性变化

Fig. 8 Changes in WCA and air permeability of PTFE-A3 before and after chemical (a) and physical (b) cleaning

2.5 力学性能分析

通过应力-应变测试来对比分析改性前后 PTFE 中空纤维膜的力学性能。从图 9 可以看到,PTFE-U 具有优异的力学性能,其拉伸强度为 51.46 MPa,断裂伸长率为 88.7%,弹性模量为 293.54 MPa。改性膜 PTFE-A3 的拉伸强度为 53.86 MPa,断裂伸长率为 90.7%,弹性模量为 307.20 MPa。以上数据表明,改性处理并不会对膜的力学性能产生负面影响,膜依旧保持着优异的力学性能,为在实际应用中长期稳定运行提供了保障。

2.6 醇水分离性能测试

通过膜蒸馏装置对改性前后 PTFE 中空纤维膜的醇水分离性能进行测试。首先利用原始膜 PTFE-U 进行醇水分离测试,以确定最佳测试条件。当流量设置为 2 L/min,测试不同滤液温度对分离效率的影响。如图 10(a)所示,当滤液温度为 50 ℃时,经过 2 h 的膜蒸馏,滤液中乙醇质量分数达到 $15.5\% \pm 0.2\%$,滤液质量为 (421.03 ± 12.10) g,此时分离效率最高。然后进一步优化操作条件,设置滤液温度为 50 ℃,测试不同流量对分离效率的

影响。如图 10(b)所示,当流量为 3 L/min 时,滤液中乙醇质量分数提升至 $16.4\% \pm 0.2\%$,滤液质量为 (444.12 ± 5.20) g,表明分离效率达到最佳。此时,乙醇渗透通量为 $214.22 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子为 6.35。因此,确定滤液温度为 50 ℃、流量为 3 L/min 为最佳测试条件。

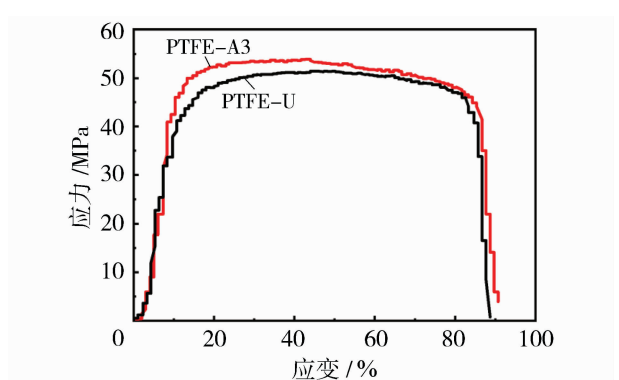


图 9 PTFE-U 和 PTFE-A3 中空纤维膜的应力-应变图

Fig. 9 Stress-strain diagrams of PTFE-U and PTFE-A3 hollow fiber membranes

基于上述优化条件,对改性膜 PTFE-A3 进行醇水分离测试,并分析其性能变化。如图 10(c)所示,经过 5 次循环测试,乙醇质量分数稳定在

24.06%±0.25%，滤液质量为(403.32±2.58) g。此时，乙醇渗透通量为 285.41 g/(m²·h)，分离因子为 10.25。与原始膜 PTFE-U 相比，PTFE-A3 的乙醇渗透通量和分离因子均有所提升，表明改性处理有效提升了膜的分离性能。此外，每次循环后对膜的水接触角和透气性进行了测试。如图 10(d)所示，水接触角分

别为(141.3±0.8)°、(141.5±0.9)°、(140.4±0.5)°、(141.2±0.7)°和(140.8±0.7)°，压力表指针归零的时间分别为(17.2±0.6) s、(16.8±0.3) s、(17.9±0.4) s、(17.2±0.6) s和(17.5±0.5) s。这些数据表明，PTFE-A3 膜的疏水性和透气性在多次循环测试后均未出现明显下降，可以保持稳定的分离效率。

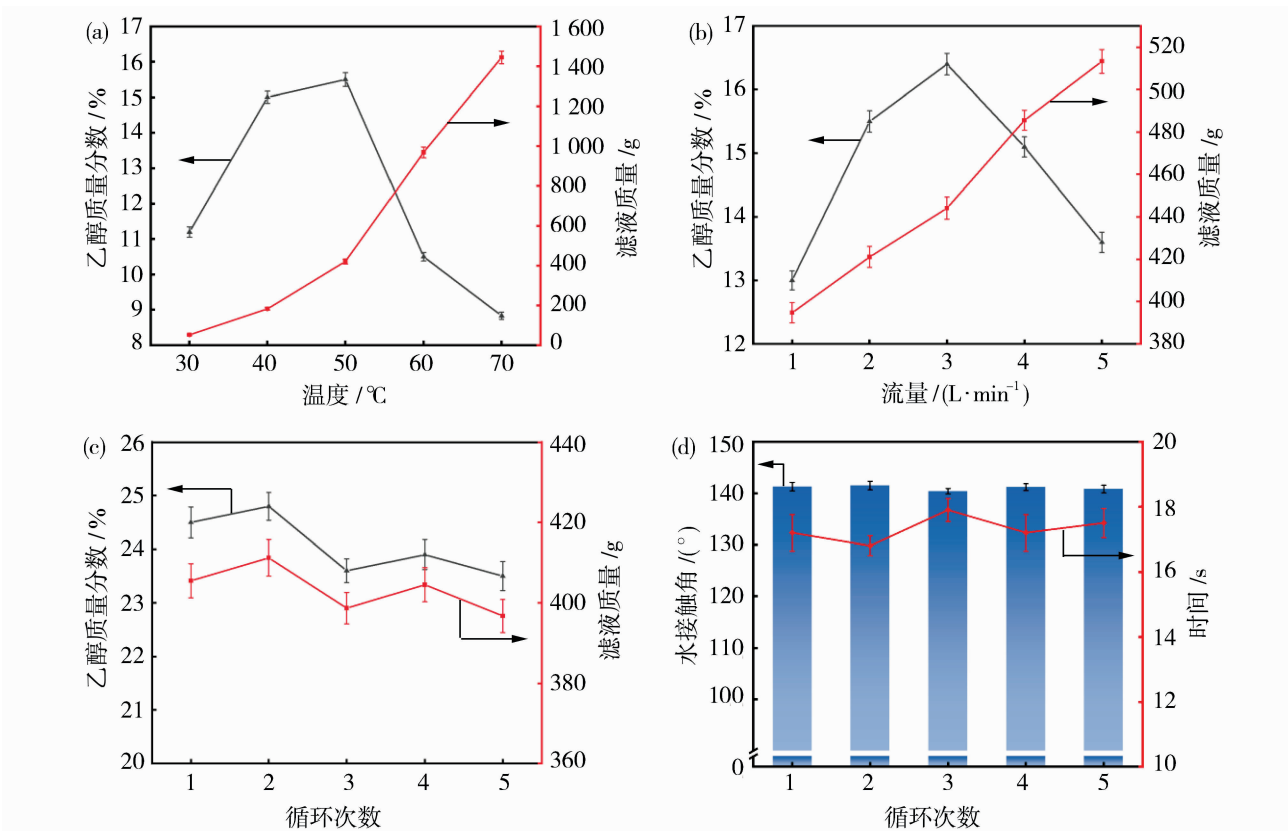


图 10 PTFE-U 膜在不同温度(a)和流量(b)下滤液的浓度和质量变化;PTFE-A3 膜在不同循环次数下的滤液浓度和质量变化(c);PTFE-A3 膜在不同循环次数下的水接触角和透气性变化(d)

Fig. 10 The concentration and weight changes of PTFE-U membrane under different temperature (a) and flow rate (b); the concentration and weight changes of PTFE-A3 membrane under different cycles (c); the WCA and permeability changes of PTFE-A3 membrane under different cycles (d)

3 结论

本文以 PEI、GA 和 SC 为改性剂，成功制备了疏水性更强的 PTFE 中空纤维膜，并得到以下结论：

1) PTFE-A3 的水接触角从(118.8±0.5)°提升至(141.7±0.9)°，压力表指针从-0.09 MPa 归零的时间为(17.6±0.9) s，表明改性处理显著增强了膜的疏水性且透气性保持良好。

2) PTFE-A3 的拉伸强度为 53.86 MPa，断裂伸长率为 90.7%，弹性模量为 307.20 MPa，表明改性处理没有降低膜的力学性能，膜仍然保持优异的

机械强度。

3) PTFE-A3 的水接触角和透气性在化学和物理清洗前后几乎没有变化，证明其具有优异的耐化学和物理清洗性。

4) 醇水分离测试显示，PTFE-A3 的乙醇渗透通量为 285.41 g/(m²·h)，分离因子为 10.25，且经过多次循环后性能稳定，表明其具有高效的分离性能和良好的耐久性。

参考文献：

[1] Nassif A G, Ibrahim S S, Majdi H S, *et al.* Ethanol separation from an ethanol-water solution using vacuum

- membrane distillation[J]. *Membranes*, 2022, 12(8): 807.
- [2] Sánchez O J, Cardona C A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 99(13): 5270-5295.
- [3] 解保雷, 史志伟, 高永钢. 双疏膜蒸馏处理含有有机溶剂废水的研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(1): 130-136.
- [4] Ni T L, Lin J Y, Kong L X, *et al.* Omniphobic membranes for distillation: Opportunities and challenges[J]. *Chinese Chem Lett*, 2021, 32(11): 3298-3306.
- [5] Omar N M A, Othman M H D, Tai Z S, *et al.* A review of superhydrophobic and omniphobic membranes as innovative solutions for enhancing water desalination performance through membrane distillation[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 46: 104035.
- [6] Zhong W W, Guo L W, Ji C, *et al.* Membrane distillation for zero liquid discharge during treatment of wastewater from the industry of traditional Chinese medicine: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2021, 19: 2317-2330.
- [7] Silva E V, Francisco Alves J L, Mumbach G D, *et al.* Performance comparison of falling film distillation process configurations for energy-saving ethanol-water separation[J]. *J Ind Eng Chem*, 2024, 135(25): 480-492.
- [8] 李 硕, 王兴娅, 王文治, 等. 高疏水 PVDF 微孔膜及其膜蒸馏分离生物质发酵乙醇性能[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(3): 110-118.
- [9] Floros I N, Kouvelos E P, Pilatos G I, *et al.* Enhancement of flux performance in PTFE membranes for direct contact membrane distillation[J]. *Polymers*, 2020, 12(2): 345.
- [10] Shahu V T, Thombre S B. Air gap membrane distillation: A review[J]. *J Renew Sustain Energy*, 2019, 11(4): 045901.
- [11] Huang S M, Chen Y H, Yuan W Z, *et al.* Heat and mass transfer in a hollow fiber membrane contactor for sweeping gas membrane distillation [J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 220(1): 334-344.
- [12] Lu K J, Zuo J, Chang J, *et al.* Omniphobic hollow-fiber membranes for vacuum membrane distillation[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(7): 4472-4480.
- [13] Xu Z H, Liu Z, Song P F, *et al.* Fabrication of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membrane and its application in membrane distillation [J]. *Desalination*, 2017, 414(15): 10-17.
- [14] Zhang Y X, Wang X Z, Cui Z L, *et al.* Enhancing wetting resistance of poly (vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation [J]. *Desalination*, 2017, 415(1): 58-66.
- [15] Zhang W, Yu S L, Li P, *et al.* Preparation Janus membrane via polytetrafluoroethylene membrane modification for enhanced performance of vacuum membrane distillation desalination [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 313(15): 123465.
- [16] 韩桂芳, 谭宏伟, 陈 越, 等. 聚四氟乙烯中空纤维膜的制备、改性及应用研究进展[J]. *有机氟工业*, 2021, (3): 43-47.
- [17] 董柯狄, 李雪娜, 丁齐超, 等. 聚偏氟乙烯双疏膜的制备及其膜蒸馏性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(5): 1-11.
- [18] Ding Z K, Liu Z, Xiao C F. Excellent performance of novel superhydrophobic composite hollow membrane in the vacuum membrane distillation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 268(1): 118603.
- [19] Wang A T, Li X L, Hou T, *et al.* A tree-grapes-like PTFE fibrous membrane with super-hydrophobic and durable performance for oil/water separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275: 119165.
- [20] Park E J, Kim D H, Lee J H, *et al.* Fabrication of a superhydrophobic and oleophobic PTFE membrane: An application to selective gas permeation[J]. *Mater Res Bull*, 2016, 83: 88-95.
- [21] Huhtamäki T, Tian X L, Korhonen J T, *et al.* Surface-wetting characterization using contact-angle measurements[J]. *Nat Protoc*, 13: 1521-1538.
- [22] Sheng J L, Zhang M, Xu Y, *et al.* Tailoring water-resistant and breathable performance of polyacrylonitrile nanofibrous membranes modified by polydimethylsiloxane[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(40): 27218-27226.
- [23] Wang W Y, Huang X Q, Wu M Y, *et al.* A novel hydrophilic modification method for polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membrane using sacrificial template[J]. *J Membr Sci*, 2024, 699: 122667.

interfacial evaporation technology has become a research hotspot in the field of seawater desalination due to its high efficiency and environmental friendliness. In this paper, the Janus structure design based on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane was proposed, and the composite photothermal membrane of polyvinylidene fluoride-carbon black-polydimethylsiloxane (PVDF-CB-PDMS) was prepared by chemical modification, vacuum filtration and coating process. The effects of the amount of carbon black (CB), the soaking time of PVDF membrane and the amount of polydimethylsiloxane (PDMS) on the evaporation rate were systematically investigated, and the optimal conditions were optimized by response surface analysis: the amount of carbon black was 0.51 g, the soaking time of PVDF membrane was 19.7 min, and the amount of PDMS was 0.20 g. The predicted interfacial photothermal evaporation rate was $2.87 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the experimental value was $2.87 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which were in high agreement. Microscopic characterization showed that the uniform dispersion of carbon black significantly enhanced the light absorption ($>99\%$), while the PDMS hydrophobic layer effectively inhibited salt crystallization. This paper provides theoretical support for the development of low-cost and high-stability solar desalination membranes.

Key words: interfacial evaporation; seawater desalination; carbon-based materials; polyvinylidene fluoride composite membrane; photothermal conversion

(上接第 132 页)

Hydrophobically modified polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes and their applications in ethanol-water separation

WU Zhichao¹, LIU Di², HUA Conggui², WU Mingyuan¹, WU Qingyun¹,
LIU Jiuyi¹, YANG Jianjun¹, ZHANG Jian'an¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China;

2. Anhui Konanuo Membrane Technology Co., Ltd., Hefei 230088, China)

Abstract: In this study, the hydrophobicity of PTFE hollow fiber membranes was enhanced by a two-step modification strategy to improve their performance in ethanol-water separation. First, the membrane fibers were coated with a cross-linked network formed by branched polyethylenimine (PEI) and glutaraldehyde (GA), and then grafted with stearyl chloride (SC) to reduce the surface energy and increase the roughness of the membrane. The surface chemical and morphological changes of the modified membranes were characterized by FTIR, XPS and SEM, and the water contact angle (WCA), air permeability and ethanol-water separation performance were analyzed before and after modification. The results showed that the modified membrane exhibited the WCA increased from $(118.8 \pm 0.5)^\circ$ to $(141.7 \pm 0.9)^\circ$ and maintained good air permeability. The tensile strength was 53.86 MPa, the elongation at break was 90.7% and the elastic modulus was 307.2 MPa, which did not decrease compared with the mechanical properties of the original membrane. The properties of the modified membrane were stable after chemical and physical cleaning. The ethanol-water separation test showed that the ethanol permeation flux of the modified membrane was $285.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the separation factor was 10.25, which indicated that the modified membrane had excellent separation performance and durability.

Key words: PTFE hollow fiber membrane; hydrophobic; ethanol-water separation