复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 36 卷 第 3 期 3 月 2019 年
Vol. 36 No. 3 Mar 2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.006

高疏水氟化 SiO_2/聚醚砜复合膜的制备与表征

李颖娜[1,2,3]，李悦[1]，孟丽聪[1]，叶卉[2,3]，张玉忠*[2,3]，徐行健[4]

（1. 唐山学院 环境与化学工程系，唐山 063000；2. 天津工业大学 材料科学与工程学院，天津 300387；
3. 天津工业大学 分离膜与膜过程省部共建国家重点实验室，天津 300387；4. 唐山市龙泉西里小学，唐山 063000）

摘　要： 以正硅酸乙酯(TEOS)和全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)为混合 Si 源，以聚醚砜(PES)为基膜材料，通过真空过滤和热处理工艺制备单侧高疏水氟化 SiO_2/PES($fSiO_2$/PES)复合膜。通过 ATR-FTIR、XPS、TEM 和 FESEM 等对单侧高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜进行表征，考察 PFDTES 修饰量和热处理条件对膜疏水性能的影响，并评价 $fSiO_2$/PES 复合膜的疏水稳定性能。结果表明，当 PFDTES∶TEOS 的质量比为 3 时，高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜的疏水性能较好(接触角为 131.5°)；当热处理温度为 100℃，热处理时间为 4 h 时，高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜表面的接触角为 138.9°，且其对不同 pH 值的溶液都有良好的疏水性能。

关键词： 聚醚砜；SiO_2；复合膜；单侧；高疏水；

中图分类号： TB332；TQ316.6　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)03-0715-08

Synthesis and properties of highhydrophobic fluorinated SiO_2/poly(ether sulfone) composite membrane

LI Yingna[1,2,3], LI Yue[1], MENG Licong[1], YE Hui[2,3], ZHANG Yuzhong*[2,3], XU Xingjian[4]

(1. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;
3. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 4 Hongquanxili Primary School, Tangshan 063000, China)

Abstract: A single-side highhydrophobic fluorinated silica/poly(ether sulfone) ($fSiO_2$/PES) composite membrane was prepared by vacuum-filtrating with tetraethoxysilian (TEOS) and perfluorodecyltriethoxysilane (PFDTES) as the silica source. The chemical component and morphology of the single-side highhydrophobic $fSiO_2$/PES composite membrane was examined by ATR-FTIR, XPS, TEM and FESEM, individually. The effects of PFDTES modification amount and the heat treatment condition on membrane hydrophobicity were investigated, and the hydrophobic stability of $fSiO_2$/PES composite membrane was evaluated. The results show that the water contact angle of the single-side highhydrophobic $fSiO_2$/PES composite membrane is 131.5° when the mass ratio of PFDTES∶TEOS is 3. The water contact angle of the single-side highhydrophobic $fSiO_2$/PES composite membrane is 138.9°, as the heat treatment temperature is 100℃ and the heat treatment time is 4 h. In addition, the single-side highhydrophobic $fSiO_2$/PES composite membrane exhibits excellent hydrophobic stable performance.

Keywords: poly(ether sulfone); SiO_2; composite membrane; single-side; highhydrophobic

近年来，高疏水膜以其广阔的应用前景受到膜分离领域(膜蒸馏、膜吸收和膜解析等)相关研究人员的关注[1-2]。膜蒸馏、膜吸收和膜解吸用膜需要具有优良的

收稿日期： 2018-04-20；**录用日期：** 2018-07-05；**网络出版时间：** 2018-08-23 11:53
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.006
基金项目： 国家自然科学青年基金(51503146)；河北省科技计划项目(13273707；16211243；18271238)；河北省唐山市科技计划项目(14130238B；18130221a)；唐山学院项目(hhx2018003)
通讯作者： 张玉忠，博士，教授，博士生导师，研究方向为膜制备及膜分离技术　E-mail：zhangyz2004cn@vip.163.com
引用格式： 李颖娜，李悦，孟丽聪，等. 高疏水氟化 SiO_2/聚醚砜复合膜的制备与表征[J]. 复合材料学报，2019，36(3)：715-722.
LI Yingna, LI Yue, MENG Licong, et al. Synthesis and properties of highhydrophobic fluorinated SiO_2/poly(ether sulfone) composite membrane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 715-722 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

疏水性能和疏水稳定性能。此外，加工性能和组件装配性能也是决定膜蒸馏和膜吸收解吸技术能否成功应用的关键。有机/无机复合膜综合了无机膜的化学稳定性和有机膜的易于加工性，是膜蒸馏和膜吸收用膜的主要发展方向。Zhang 等[3]选用结构可控性较好的聚醚酰亚胺(PEI)为基膜材料，通过优化外凝固浴种类制备具有高孔隙率和大孔径的 PEI 有机中空纤维膜，随后，通过接枝法将具有低表面能的疏水 SiO_2 颗粒结合到 PEI 膜表面，制备疏水 SiO_2/PEI 有机/无机复合膜，疏水 SiO_2/PEI 复合膜的 CO_2 吸收通量稳定。因此，有机-无机复合膜是一种有效提高膜接触器技术实际应用的可行性方法。

在各种疏水性的有机高分子材料中，聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚四氟乙烯(PTFE)是最常用的膜材料。可是 PE、PP 和 PTFE 在常温下不能被溶剂溶解，只能通过热致相分离法或者拉伸法制备 PE、PP 和 PTFE 膜，透气性能较差。由于聚醚砜(PES)膜材料具有成膜工艺简单、膜结构可控性好和价格低等优点，在膜吸收技术中受到研究人员的关注[4]。

在膜蒸馏、膜吸收和膜解吸中，需要考虑膜的耐润湿性能。如果膜的耐润湿性能不高，会引起吸收液进入膜孔，导致膜传质阻力逐渐增加，降低分离效果[5]。为了减小膜的传质阻力，提高其在膜蒸馏和膜吸收解吸中的分离效果，研究人员致力于提高膜的耐润湿性能相关研究工作。降低膜表面的表面自由能可以提高其耐润湿性能[6]。在现有的膜蒸馏、膜吸收和膜解吸的研究中，制备高疏水膜的方法主要通过共混[7]、接枝[8-9]和浸涂[10-11]等方法把低表面能的氟化物修饰到膜内部或者膜两侧表面。但是，用于膜吸收和膜解吸的膜只需要与液体接触的一侧具有良好疏水性能，而传统制备方法将昂贵的氟化物共混或接枝到膜的内部或两侧，造成了制备成本的增加。

真空过滤法是通过界面复合法制备具有特定性能复合膜的新型工艺。朱瑾瑜等[12]通过真空过滤法制备 SiO_2/聚碳酸酯(SiO_2/PC)有机/无机复合介孔膜，考察了 SiO_2/PC 复合介孔膜对生物酶的吸附行为，结果表明其对肌红蛋白酶的单位吸附负载量为 5.85 mg/g。Choia 等[13]通过真空过滤法在聚合物膜表面结合多壁碳纳米管悬浮液，制备了一种应用在 X 射线发生器和微波放大器中的新型场发射器。

本研究以正硅酸乙酯(TEOS)和全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)为混合 Si 源，以结构可调性优异的 PES 膜为基膜；将低表面能的 PFDTES 修饰到 SiO_2 水溶胶表面，再通过真空过滤法将氟化的 SiO_2($fSiO_2$)结合到 PES 膜的空气侧；控制热处理的温度和时间，在 PES 膜空气层形成具有低表面能的纳米粗糙堆积结构，制备单侧高疏水的 $fSiO_2$/PES 复合膜；考察氟化物质和 Si 源的质量比和热处理温度对高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜性能的影响，并考察其疏水稳定性能。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

聚醚砜(PES)，膜用级，巴斯夫(中国)有限公司；二甲基乙酰胺(DMAc)，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；聚乙二醇 400(PEG400)，分析纯，天津市大茂化学试剂厂；无水乙醇，分析纯，天津市风船化学试剂有限公司；正硅酸乙酯(TEOS)，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)，分析纯，巨化集团技术中心；氨水，分析纯，天津市赢达稀贵化学试剂厂；氢氧化钠，分析纯，天津市永大化学试剂有限公司。盐酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2　PES 膜的制备

将 PES、PEG400 与 DMAc 按照质量比分别为 15∶5∶80 加入到 250 mL 的三口烧瓶中，在 60℃下搅拌 8 h 后，超声脱泡，待用；用刮刀法刮制成膜，凝固浴为去离子水。

1.3　$fSiO_2$ 溶胶凝胶过滤液的制备

SiO_2 溶胶液配制：无水乙醇、TEOS 和 25%的氨水的比例为 50∶3∶3。在三口烧杯中加入乙醇后，按比例滴加 25%的氨水，在 60℃下搅拌 1 h，向三口烧瓶中滴加 TEOS，搅拌 3 h，得到乳白色均匀的 SiO_2 溶胶液(见图 1 虚线方框)。

$fSiO_2$ 溶胶液的配制与提取：将 PFDTES 按照一定质量之比 x 为 1、2、3、4 分别加入上述 SiO_2 溶胶液，在 60℃下搅拌 3 h。PFDTES 发生水解反应后，通过缩合反应将全氟长链 PFDTES 修饰于三维网状 SiO_2 表面(见图 1 实线方框)。将含有未反应的 PFDTES、SiO_2 溶胶和 $fSiO_2$ 溶胶的混合液置于索氏提取器中，通过索氏提取去除未反应的

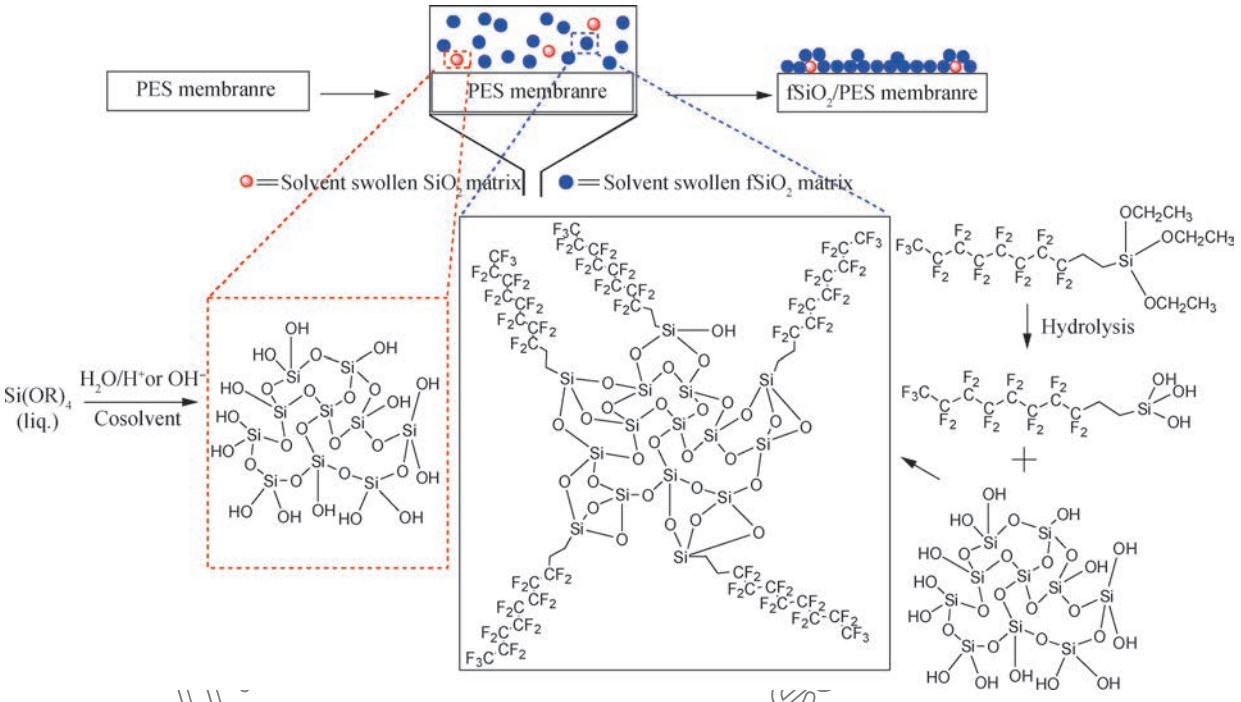


图 1　高疏水氟化 SiO_2/聚醚砜（$fSiO_2$/PES）复合膜的生成机制

Fig. 1　Formation of high hydrophobic fluorinated SiO_2/poly(ether sulfone) ($fSiO_2$/PES) composite membranes

PFDTES，得到由未被氟化的 SiO_2 溶胶和氟化的 $fSiO_2$ 溶胶构成的 $fSiO_2$ 溶胶过滤液。

1.4　单层高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜的制备

将 PES 膜裁成直径为 125 mm 的圆形，PES 膜表面的空气侧朝上放入直径为 125 mm 的布氏漏斗中；将 20 mL 的 $fSiO_2$ 溶胶液倒入待抽滤的 PES 膜表面，使用循环水式真空泵控制一定压力抽滤，至 PES 膜表面的 $fSiO_2$ 溶胶液抽滤完全；然后，将 PES 膜置于烘箱中在设定的温度（T）下热处理预定的时间（t），备用。将不同条件下制备的 $fSiO_2$/PES 膜记为 xfSiO$_2$/PES-T-t（x 为 PFDTES∶TEOS 质量比，x＝1、2、3、4；T＝60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃；t＝1 h、2 h、3 h、4 h、5 h）。由于 PES 膜空气侧的孔径比较小，在真空过滤的作用下，具有三维网络状结构的 $fSiO_2$ 溶胶留在 PES 膜的空气侧。经过后热处理，实现 $fSiO_2$ 凝胶化过程，在 PES 膜表面沉积低表面能的微米/纳米 $fSiO_2$ 干凝胶，形成单侧高疏水的 $fSiO_2$/PES 复合膜（如图 1 所示）。

1.5　膜结构与性能表征

采用 TEM（H7650，日本 HITACHI 公司）和 FESEM（Hitachis-4800，日本日立公司）分别表征 $fSiO_2$ 粒子形貌和膜的空气侧结构。采用傅立叶变换红外光谱仪（TENSOR37，德国 BRUKER 公司）和 XPS（K-alpha X，美国 Thermo Fisher 公司）表征膜表面成分。采用动态接触角测定仪（DSA100，德国 KRUSS 公司）表征膜表面的疏水性能。将 $fSiO_2$/PES 复合膜浸入纯水中超声 10 min 后，干燥待用，采用 FESEM 观测 $fSiO_2$/PES 复合膜的表面结构，采用接触角测定仪检测 $fSiO_2$/PES 复合膜的疏水稳定性能，进而检测 $fSiO_2$/PES 复合膜中 PES 有机基膜和 $fSiO_2$ 纳米无机层的黏结性能。

2　结果与讨论

2.1　$fSiO_2$/PES 复合膜表面的化学结构

PES 膜和 xfSiO$_2$/PES-100-1 膜表面 ATR-FTIR 分析如图 2 所示。可以看出，在 1 147 cm^{-1} 和 1 320 cm^{-1} 处的两峰分别对应的是 PES 膜中对称和非对称的含硫砜基团（—SO_2—）；1 484 cm^{-1} 和 1 577 cm^{-1} 处为 PES 膜中芳香 C═C 的不对称伸缩振动峰。对比 PES 膜，xfSiO$_2$/PES-100-1 膜的—SO_2—伸缩峰和 C═C 不对称伸缩振动峰都呈现减弱趋势，这是由于 xfSiO$_2$/PES-100-1 膜表面覆盖的 $fSiO_2$ 无机层减弱了 PES 基膜的特征峰。由图 2 还可以看出，xfSiO$_2$/ PES-100-1 膜在 1 635 cm^{-1} 处新增硅羟基（Si—OH）的特征峰[14]。xfSiO$_2$/PES-100-1 膜在 1 000～1 200 cm^{-1} 处的伸缩振动硅氧烷基团（Si—O—Si）特征峰表明 SiO_2 沉

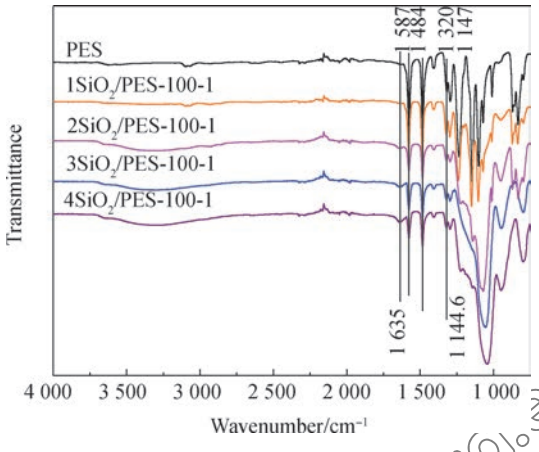


图 2　不同 PFDTES：TEOS 质量比的 xfSiO$_2$/PES-100-1 膜的红外光谱

Fig. 2　ATR-FTIR spectra of xfSiO$_2$/PES-100-1 membranes with different mass ratio of PFDTES：TEOS

积于 xfSiO$_2$/PES-100-1 膜表面[15]。当 PFDTES：TEOS 质量比为 4 时，4fSiO$_2$/PES-100-1 膜在 1 144.6 cm^{-1}处新增的特征峰是 C—F 的振动峰，说明通过真空过滤法 fSiO$_2$ 无机颗粒沉积于 PES 膜的空气侧表面[16]。

图 3 为 PES 膜和 3fSiO$_2$/PES-100-1 膜表面组成的 XPS 图谱。可以看出，与 PES 膜的 XPS 光谱相比，3fSiO$_2$/PES-100-1 膜的 XPS 光谱增加了两个新的元素（F 和 Si）。3fSiO$_2$/PES-100-1 膜中 690 eV和 104 eV 处的峰分别对应 F 元素和 Si 元素，这两种元素主要来源于氟化液中的氟硅烷。根据 XPS 光谱分析可知，Si 元素和 F 元素存在于 3fSiO$_2$/PES-100-1 膜中。

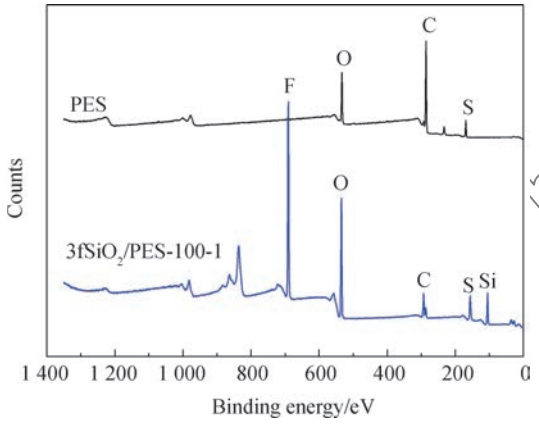


图 3　PES 膜和 3fSiO$_2$/PES-100-1 膜的 XPS 图谱

Fig. 3　XPS spectra of PES and 3fSiO$_2$/PES-100-1 membranes

2.2　fSiO$_2$/PES 复合膜的形貌

图 4 为溶胶-凝胶法形成的 fSiO$_2$ 溶胶的 TEM 图像。可以看出，fSiO$_2$ 为均匀分布的实心球形，直径大概为 30～60 nm 之间，fSiO$_2$ 颗粒之间彼此相交联，形成蛙卵状的网状连接结构。这是由于 TEOS 水解后，相互交联，SiO$_2$ 纳米粒子通过原子键构成在特定方向上的生成、延续，形成网状结构的 SiO$_2$ 水凝胶（见图 1 虚线方框）。PFDTES 加入 SiO$_2$ 水凝胶后，水解反应后的 PFDTES 能与 SiO$_2$ 水凝胶发生缩合反应，最终将低表面能的全氟链修饰于 SiO$_2$ 水凝胶表面，形成蛙卵状的网状连接结构 fSiO$_2$ 水凝胶（见图 1 实线方框）。fSiO$_2$ 的 TEM 图像证实了高疏水 fSiO$_2$/PES 复合膜的生成机制分析的正确性。

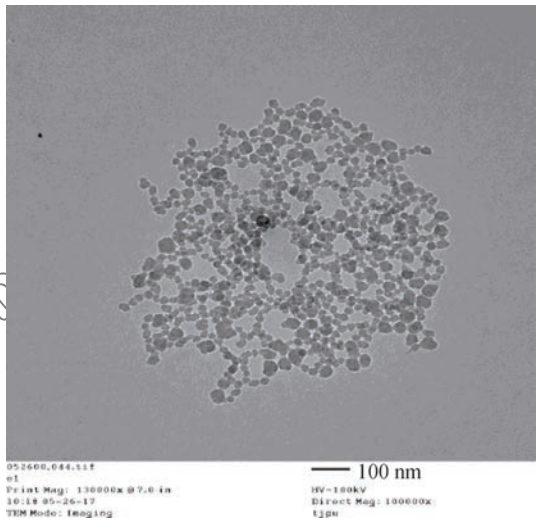
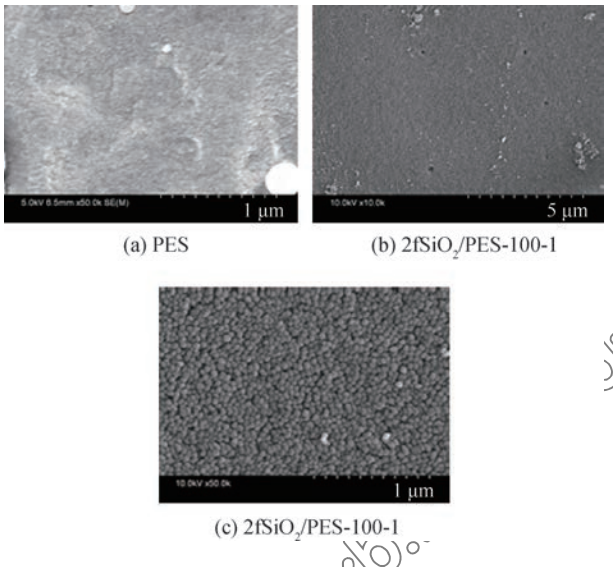


图 4　fSiO$_2$ 纳米颗粒的 TEM 图像

Fig. 4　TEM image of fSiO$_2$ nanoparticles

图 5 为 PES 膜和 2fSiO$_2$/PES-100-1 膜空气侧的 FE-SEM 图像。可以看出，2fSiO$_2$/PES-100-1 膜的空气侧结合了完整的 fSiO$_2$ 无机层。膜料表面的润湿性能是膜材料本身的固有属性，主要由两方面决定，即膜材料表面的自由能和膜材料表面的微观几何结构（粗糙度）。对于相同的膜材料，其表面的自由能是一定的，膜材料的润湿性能与膜材料表面的粗糙度有关，对于亲水性膜材料，提高膜材料的粗糙度，能提高其亲水性能；对于疏水性膜材料，提高膜材料的粗糙度，能提高其疏水性能。当膜表面的微观几何结构（粗糙度）一定时，膜材料的润湿性能由膜材料表面的自由能决定，膜材料表面的自由能越低，其疏水性能越高。由图 5 可以看出，2fSiO$_2$/PES-100-1 膜表面具有类似荷叶表面的纳米级粗糙结构，对于疏水性膜表面，这种高粗糙度结构可以提高膜表面的疏水性能[11]。

http://fhclxb.buaa.edu.cn



(a) PES (b) 2fSiO$_2$/PES-100-1

(c) 2fSiO$_2$/PES-100-1

图 5 PES 膜和 2fSiO$_2$/PES-100-1 膜的 FESEM 图像

Fig. 5 FESEM images of PES membrane and 2fSiO$_2$/PES-100-1 membrane

2.3 fSiO$_2$/PES 复合膜的疏水性能

2.3.1 PFDTES：TEOS 质量比对复合膜接触角的影响

图 6 为 PFDTES：TEOS 质量比对 PES 膜和 xfSiO$_2$/PES-90-1 膜疏水性的影响。可以看出，PES 膜空气侧的接触角是 77.9°。当 PFDTES：TEOS 比值为 0 时，SiO$_2$/PES-90-1 膜的接触角为 28.0°，这主要与两方面有关：(1)带羟基—OH 的 SiO$_2$ 水溶胶具有亲水性；(2)SiO$_2$ 粒子在 PES 膜表面构筑了具有微-纳米粗糙结构。

随着 PFDTES：TEOS 质量比的增大，xfSiO$_2$/PES-90-1 膜的接触角逐渐增大，PFDTES：TEOS 质量比分别为 1、2、3 和 4 时，1fSiO$_2$/PES-90-1 膜、2fSiO$_2$/PES-90-1 膜、3fSiO$_2$/PES-90-1 膜和 4fSiO$_2$/PES-90-1 膜的接触角分别为 105.3°、122.8°、131.5°和 128.6°。一方面，水解后的 PFDTES 取代了 SiO$_2$ 溶胶表面的部分亲水基团(—OH)；另一方面，具有较低表面自由能的 PFDTES 修饰到 SiO$_2$ 溶胶表面，进一步降低 SiO$_2$ 溶胶的表面自由能。此外，由图 5 可以看出，沉积在 2fSiO$_2$/PES-90-1 膜空气侧的 fSiO$_2$ 粒子增加了其表面粗糙程度。在 fSiO$_2$ 粒子自身疏水性和其于膜表面形成的粗糙结构两个因素下，xfSiO$_2$/PES-90-1 膜表面的接触角增大，疏水性能增强。

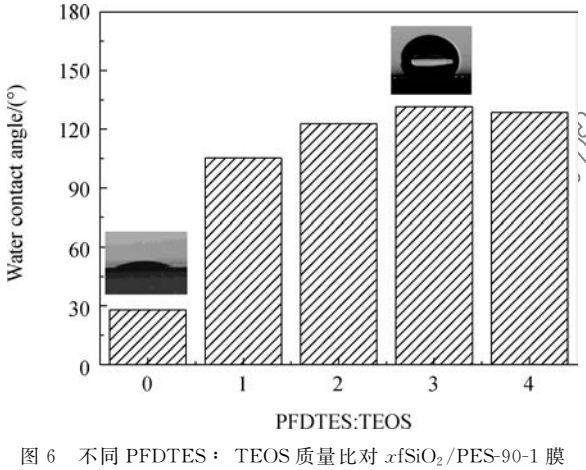


图 6 不同 PFDTES：TEOS 质量比对 xfSiO$_2$/PES-90-1 膜接触角的影响

Fig. 6 Water contact angle of xfSiO$_2$/PES-90-1 membrane with different mass ratio of PFDTES：TEOS

由图 6 还可以看出，PFDTES：TEOS 质量比为 3 和 PFDTES：TEOS 质量比为 4 时，3fSiO$_2$/PES$_2$-90-1 膜和 4fSiO$_2$/PES-90-1 膜表面的接触角分别为 131.5°和 128.6°，相差不大。这是由于随着 PFDTES：TEOS 质量比的增大，直至一定氟化度后，通过接枝将 PFDTES 修饰于 SiO$_2$ 表面的数量较多。PFDTES 是长链基团，空间位阻较大，后续的 PFDTES 与 SiO$_2$ 表面的—OH 基团缩合时，受到 fSiO$_2$ 上原有 PFDTES 空间位阻的限制，不能对 SiO$_2$ 进行深度修饰，氟化作用已经达到了饱和[17]。

2.3.2 热处理条件对 3fSiO$_2$/PES-T-t 复合膜接触角的影响

热处理工艺影响着有机/无机复合膜的结合程度，进而影响有机/无机复合膜的疏水性能。PES 膜表面的—OH 已经通过 TG 分析[18]和 ATR-FT-IR 分析[19]得到证实。因此，除简单的沉积结合外，—OH 的存在可能和 fSiO$_2$ 水解后的—OH 通过氢键、范德华力、静电作用等非共价作用力进行结合[20]。热处理过程有助于 PES 膜表面的—OH 与 fSiO$_2$ 纳米颗粒水解后的 Si—OH 发生脱水反应，使 fSiO$_2$ 纳米颗粒可以通过化学方式与 PES 膜表面结合。因此，合适的热处理条件能够增强 PES 有机膜和 fSiO$_2$ 纳米无机颗粒的结合程度，使 fSiO$_2$/PES 有机/无机复合膜更加稳定。

图 7 为不同热处理温度对 3fSiO$_2$/PES-T-2 膜接触角的影响(热处理时间为 2 h)。可以看出，热处理不仅有助于 3fSiO$_2$/PES-T-2 膜水分的流失，而且有利于 fSiO$_2$ 溶胶通过 SiO$_2$ 网状结构和 PFDTES 分子相互交联而牢固地结合于 3fSiO$_2$/

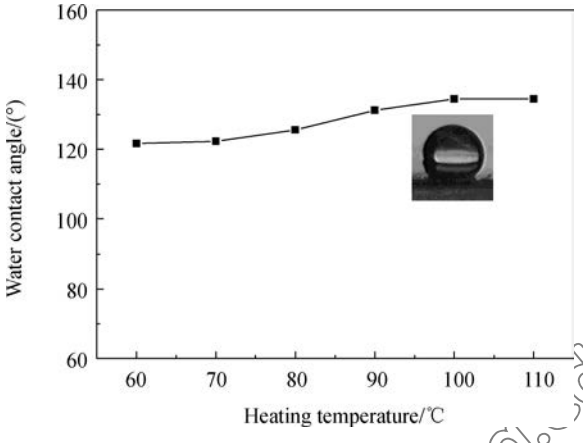


图 7　热处理温度对 3fSiO$_2$/PES-*T*-2 膜接触角的影响

Fig. 7　Effects of heating temperature on contact angle of 3fSiO$_2$/PES-*T*-2 membranes

PES-*T*-2 膜表面。可以看出，随着热处理温度的增加，3fSiO$_2$/PES-*T*-2 膜表面的接触角从 121.7°(60℃时)逐步增加，当热处理温度为 100℃时，3fSiO$_2$/PES-*T*-2 膜表面的接触角达到最大值(134.5°)，这与热处理温度的升高有助于膜表面游离水分子的挥发有关[21-22]。

图 8 是热处理温度为 100℃情况下，不同热处理时间的 3fSiO$_2$/PES-100-*t* 膜接触角。可以看出，当热处理时间延长，3fSiO$_2$/PES-100-*t* 膜表面的接触角从热处理时间为 1 h 的 132.3°逐步增加至热处理时间为 4 h 的 138.9°，随后，再继续延长热处理时间不能进一步提高膜表面的接触角。一方面，热处理时间的延长使膜表面游离态的水分子充分挥发，提高膜表面的疏水性能；另一方面，在热处理工艺中，热处理时间的延长，使 fSiO$_2$ 更牢固地结合在 PES 膜表面[23-24]。

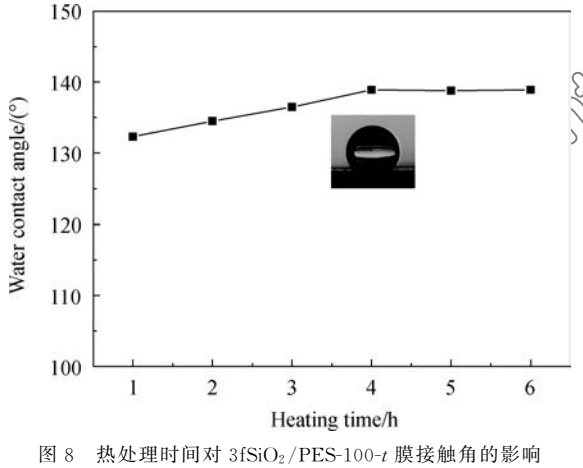


图 8　热处理时间对 3fSiO$_2$/PES-100-*t* 膜接触角的影响

Fig. 8　Effects of heating time on contact angle of 3fSiO$_2$/PES-100-*t* membranes

2.4　fSiO$_2$/PES 复合膜的疏水稳定性

在膜吸收和膜解吸技术中，膜提供了液相与气相的接触界面，实现膜吸收和膜解吸等分离过程，而液相有可能是酸性液体也有可能是碱性液体，因此，膜吸收和膜解吸用膜需要具有较好的疏水稳定性。

图 9 为不同 pH 水滴在 3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜表面的接触角。可以看出，不同 pH 水滴的 3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜表面的接触角变化不大，这与 fSiO$_2$ 良好的耐酸碱性能有关。因此，不同 pH 的水滴在 3fSiO$_2$/PES-100-4 膜表面的接触角变化不大，其疏水稳定性能较好。

图 10 为超声处理前后 3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜空气侧的 FESEM 图像和接触角图像。可以看出，将 3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜浸入纯水超声处理 10 min 后 fSiO$_2$ 纳米粒子依然结合在膜表面。超声处理后的 3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜空气侧的 FESEM 图像与其未经超声处理的 FESEM 图像相似。由此可知，3fSiO$_2$/PES-100-4 复合膜中 PES

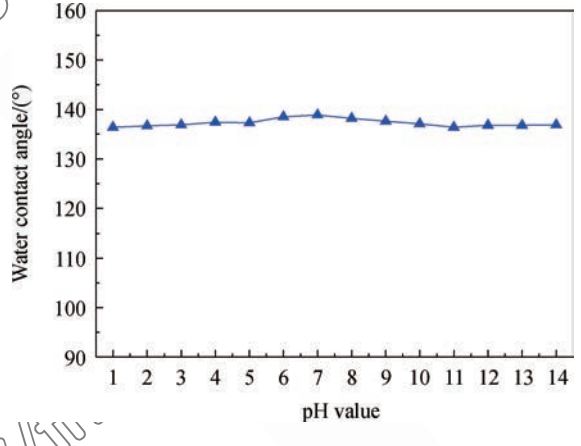


图 9　不同 pH 溶液下 3fSiO$_2$/PES-100-4 膜的接触角

Fig. 9　Water contact angle of 3fSiO$_2$/PES-100-4 membrane with different pH

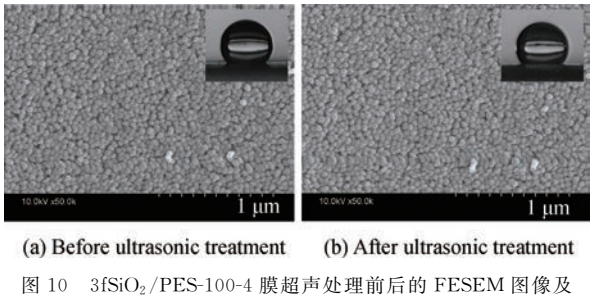


图 10　3fSiO$_2$/PES-100-4 膜超声处理前后的 FESEM 图像及接触角图像

Fig. 10　FESEM images and water droplet shapes of 3fSiO$_2$/PES-100-4 membrane before and after ultrasonic treatment

有机基膜和 $fSiO_2$ 纳米无机粒子具有较好的黏结性能。这是由于 $fSiO_2$ 纳米无机粒子不仅以沉积的方式结合于 PES 有机基膜表面，在热处理的作用下和范德华力、氢键、静电作用等非共价作用力的作用下，更多的 $fSiO_2$ 纳米无机粒子通过化学方式与 PES 有机基膜表面进行结合。

由图 10 还可以看出，超声处理前 3$fSiO_2$/PES-100-4 复合膜空气侧的接触角为 138.9°，超声处理后 3$fSiO_2$/PES-100-4 复合膜空气侧的接触角为 133.8°。此结果进一步印证了 $fSiO_2$ 纳米无机颗粒较好地结合于 PES 有机膜空气侧表面，且 3$fSiO_2$/PES-100-4 复合膜具有较好的疏水稳定性能。

3 结 论

以聚醚砜(PES)为基膜材料，通过真空过滤和热处理过程将不同氟化程度的纳米级氟化 SiO_2($fSiO_2$)结合在 PES 膜的空气侧，制备用于气-液膜接触器的单侧高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜。

(1) 通过 ATR-FTIR 和 XPS 检测 PES 膜和 $fSiO_2$/PES 膜的表面化学性能证实，经过真空过滤和热处理过程不同氟化程度的 $fSiO_2$ 结合在 $fSiO_2$/PES 复合膜的空气侧。$fSiO_2$/PES 复合膜的表面为微-纳米级的粗糙结构。

(2) 考察全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)和正硅酸乙酯(TEOS)质量比 PFDTES：TEOS(x)对 $x$$fSiO_2$/PES 膜表面化学性能和疏水性能的影响。随着氟化修饰程度的增加，$x$$fSiO_2$/PES 复合膜的疏水性能逐渐增大，当 PFDTES：TEOS 质量比为 3 时，$fSiO_2$/PES 复合膜的接触角达到最大值(131.5°)。

(3) 热处理温度和时间对 $fSiO_2$/PES 复合膜表面的疏水性能也有影响，在一定范围内，提高热处理温度和延长热处理时间有助于提高 $fSiO_2$/PES 复合膜表面的疏水性能。

(4) $fSiO_2$/PES 复合膜中 $fSiO_2$ 无机层与 PES 有机基膜的黏结性能较好；且单侧高疏水 $fSiO_2$/PES 复合膜对酸碱溶液都具有较好的疏水稳定性能，能够满足膜吸收和膜解吸用膜的实际应用要求。

参考文献：

[1] 李颖娜，李涵，叶卉，等. 聚偏氟乙烯-氟化二氧化硅有机-无机复合膜的制备及脱硫性能[J]. 高分子材料科学与工程，2017，33(2)：123-129.
LI Y N，LI H，YE H，et al. Fabrication of polyvinylidene fluoride-fluorinated silica organic-inorganic composite membrane for SO_2 absorption[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2017，33(2)：123-129 (in Chinese).

[2] 李颖娜，张玉忠，陈颖. 气-液膜接触器用膜材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程，2014，30(8)：178-184.
LI Y N，ZHANG Y Z，CHEN Y. The progress of membranes in gas-liquid membrane contactors[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2014，30(8)：178-184 (in Chinese).

[3] ZHANG Y，WANG R. Novel method for incorporating hydrophobic silica nanoparticles on polyetherimide hollow fiber membranes for CO_2 absorption in a gas-liquid membrane contactor[J]. Journal of Membrane Science，2014，452：379-389.

[4] GHASEMA N，AL-MARZOUQIA M，ZHU L P. Preparation and properties of polyethersulfone hollow fiber membranes with oxylene as an additive used in membrane contactors for CO_2 absorption[J]. Separation and Purification Technology，2012，92：1-10.

[5] ZHANG H Y，WANG R，LIANG D T，et al. Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO_2 absorption[J]. Journal of Membrane Science，2008，308(1-2)：162-170.

[6] 包晓慧，明平美，毕向阳，等. SiC/Al 复合材料超疏水表面的制备[J]. 复合材料学报，2017，34(1)：129-134.
BAO X H，MING P M，BI X Y，et al. Preparation of superhydrophobic surface based on SiC/Al composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2017，45(1)：38-42 (in Chinese).

[7] JOHNSON E E，MOHAMMADALI B，DIPAK R，et al. Effects of superhydrophobic SiO_2 nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation[J]. Desalination，2015，373：47-57.

[8] ZHANG Y，WANG R，ZHANG L Z，et al. Novel single-step hydrophobic modification of polymeric hollow fiber membranes containing imide groups：Its potential for membrane contactor application[J]. Separation and Purification Technology，2012，101(11)：76-84.

[9] LI S G，ROCHA D J，ZHOU S J. Post-combustion CO_2 capture using super-hydrophobic，polyether ether ketone，hollow fiber membrane contactors[J]. Journal of Membrane Science，2013，430：79-86.

[10] RAZMJOU A，ARIFIN E，DONG G X. Superhydrophobic modification of TiO_2 nanocomposite PVDF membranes for applications in membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science，2012，415-416(1)：850-863.

[11] ZHANG J，SONG Z Y，LI B A. Fabrication and characterization of superhydrophobic poly(vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation[J]. Desalination，2013，324：1-9.

http://hclab.buaa.edu.cn

[12] 朱瑾瑜，沈逸，吴龙，等. 有机/无机复合介孔膜的合成及其生物酶吸附行为研究[J]. 化学学报，2010，68(21)：2231-2237.
ZHU J Y，SHEN Y，WU L，et al. Studies on the synthesis of organic/inorganic hybrid mesoporous silica membrane and its adsorption behavior of enzyme[J]. Acta Chimica Sinica，2010，68(21)：2231-2237 (in Chinese).

[13] CHOIA J S，LEE H S，GOAKA J C，et al. Field emission characteristics of carbon nanotube films fabricated on a metal mesh by filtration[J]. Journal of Alloys and Compounds，2012，521(4)：126-133.

[14] 宋霖，韦奇，郝润秋，等. 十七氟癸基修饰的有机-无机杂化二氧化硅膜材料制备及气体分离研究[J]. 高等学校化学学报，2012，33(8)：1670-1675.
SONG L，WEI Q，HAO R Q，et al. Preparation and gas separation property of organic-inorganic hybrid silica membranes modified by perflouorodecyl group[J]. Chemical Journal of Chinese Universities，2012，33(8)：1670-1675 (in Chinese).

[15] ZHANG Y，WANG R. Fabrication of novel polyetherimide-fluorinated silica organic-inorganic composite hollow fiber membranes intended for membrane contactor application[J]. Journal of Membrane Science，2013，443：170-180.

[16] JOHNSON E E，MOHAMMADALI B，DIPAK R，et al. Effects of superhydrophobic SiO_2 nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation[J]. Desalination，2015，373：47-57.

[17] SONG L，WEI Q，HAO R Q，et al. Preparation and gas separation of organic-inorganic hybrid silica membranes modified by perfluorodecyl group[J]. Chemical Journal of Chinese Universities，2012，33(8)：1670-1675.

[18] GHAEE A，SHARIATY-NIASSAR M，BARZIN J，et al. Chitosan/polyethersulfone composite nanofiltration membrane for industrial wastewater treatment[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology，2013，9(4)：213-220.

[19] BELFER S，FAINCHTAIN R，PURINSON Y，et al. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified，modified and protein fouled[J]. Journal of Membrane Science，2000，172(1-2)：113-124.

[20] LI Y N，LI H，YE H，et al. Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/fluorinated silica organic-inorganic composite membrane for sulfur dioxide desulfurization[J]. High Performance Polymers，2018，46：1-14.

[21] FARHADI S，FARZANEH M，KULINICH S A. Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces[J]. Applied Surface Science，2011，257：6264-6269.

[22] XU W T，ZHAO Z P，LIU M，et al. Morphological and hydrophobic modifications of PVDF flat membrane with silane coupling agent grafting via plasma flow for VMD of ethanol-water mixture[J]. Journal of Membrane Science，2015，491：110-120.

[23] HSIEEH T，WU F L，CHEN W Y. Superhydrophobicity and superoleophobicity from hierarchical silica sphere stacking layers[J]. Materials Chemistry and Physics，2010，121：14-21.

[24] RASTEGARPANAH A，MORTAHEB H R. Surface treatment of polyethersulfone membranes for applying in desalination by direct contact membrane distillation[J]. Desalination，2016，377：99-107.

http://fhclxb.buaa.edu.cn