

远程氩等离子体对聚醚砜膜表面性能的改性

李 茹*,梁 煜,李 青,牛惠翔,张 宇,李 茜 (西安工程大学环境与化学工程学院,陕西 西安 710048)

摘要:采用双悬浮探针和电子自旋共振法定量对远程氩等离子体进行诊断,确定了电子、离子浓度和自由基浓度的分布,以预测表面改性的最佳区;利用远程氩等离子体对聚醚砜(PES)超滤膜进行表面改性,通过接触角测量、扫描电子显微镜和X射线光电子能谱分析改性前后膜表面结构和性能的变化,最后利用牛血清蛋白分离实验分析改性前后膜的分离性能和抗污染性能变化。结果表明,氩等离子体中电子、离子浓度沿轴向距离逐渐降低,在30cm后接近于0,而40cm处自由基浓度仍维持在90%以上,为可能的最佳表面改性区;在该区对PES超滤膜改性后,引入含氧基团和含氮基团,膜表面(O+N)/C原子比从0.18增大到0.46,增强膜表面极性;在最佳处理条件下,膜表面接触角从67°减小到18°,使膜表面亲水性能增强,抑制了电子、离子对膜的刻蚀作用;通过牛血清蛋白实验测定改性后膜污染率由70.3%减小到64.7%,抗污染性能提高。

关键词: 氩等离子体; 聚醚砜超滤膜(PES); 表面改性; 亲水性能

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2020)01-0153-09

Surface properties modification of polyethersulfone membrane by remote argon plasma. LI Ru*, LIANG Yu, LI Qing, NIU Hui-xiang, ZHANG Yu, LI Qian (School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China). *China Environmental Science*, 2020,40(1): 153~161

Abstract: In this paper, the concentration distribution of electrons, ions and free radicals in remote argon plasma was studied by using double suspension probe and electron spin resonance method to predict the optimal surface modification region. Then, PES membranes were placed in this region and modified by remote argon plasma. Water contact angle measurement, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscope were used to characterize the surface structure and properties of PES membranes. Finally, the separation performance and anti-pollution performance of membranes before and after modification were analysed in bovine serum albumin separation experiment. The results showed the electron and ion concentrations in the argon plasma gradually decrease along the axial distance, close to 0 after 30cm, and the free radical concentration at 40cm still remains above 90%, which was the best possible surface modification region. In the remote region, oxygen-containing groups and nitrogen-containing groups were introduced in PES membranes surface, and the (O+N)/C atomic ratio of the membrane was increased from 0.18 to 0.46 to enhance the surface polarity of the membrane. The modified PES membranes in remote region obtained a higher hydrophilicity and the etching by electron and ions on PES membrane surface was prohibited. Under optimal processing conditions, the contact angle decreases from 67° to 18° and the membrane fouling rate after modification reduces from 70.3% to 64.7%.

Key words: argon plasma; polyethersulfone membrane (PES); surface modification; hydrophilic

膜分离技术是指在分子水平上不同粒径分子的混合物在通过半透膜时,实现选择性分离的技术^[1]。膜分离技术由于选择好、能耗低、易于控制等特征,已广泛应用于食品、医药、生物、化工、冶金、能源、水处理等领域^[2-3]。PES超滤膜作为一种优良的膜分离材料,具有耐热、阻燃、耐压、耐辐射、耐酸、耐溶剂、抗氧化、生物相容性等优点^[4],是目前应用最广泛的膜材料之一^[5]。然而在膜分离过程中,由于膜表面的强疏水性,容易在膜表面附着和积聚污染物造成膜污染^[6-8]。膜污染是膜分离过程中的关键问题之一,它极大地降低了膜渗透通量,增加了操作难度和运行成本^[9-11]。有研究表明,利用等离子体技术处理

超滤膜能提高膜的抗污染性能以及渗透通量^[12-14]。氩^[13]、氮^[15-16]、氧^[17]、空气^[18]和水蒸气^[19]等离子体处理超滤膜材料均可获得较好的膜表面亲水性能和抗污染性能。同时改性后的膜与未处理过的膜相比,其膜厚度、孔隙率和透气性保持不变^[20]。但等离子体表面改性一般在放电区进行,放电过程中产生的各种活性粒子共同作用于超滤膜表面,发生蚀刻、清洗、交联、接枝等化学反应,在处理过程中会导致超滤膜膜孔损伤^[21-22]。由于自由基的寿命远远长于电子和离子(电子—离子复合反应速率常

收稿日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11105102)

* 责任作者, 教授, xjliru@163.com

数为 $10^{-7}\text{cm}^3/\text{s}$,自由基—自由基复合反应速率常数为 $10^{-33}\text{cm}^3/\text{s}$ ^[23],可使远程等离子体中活性粒子在一个特殊的等离子体区域中分离,在距离等离子体放电区一定距离的远程区可获得相对高浓度的自由基,低电子、离子浓度,将 PES 超滤膜置于远程区等离子体中可有效避免放电区中电子和离子的碰撞造成的刻蚀问题,强化自由基反应,从而获得更优的改性效果.将远程区等离子体应用于改性医用聚偏氟乙烯(PVC)膜,不仅能够保证膜的亲水性能,还能够减弱膜表面的刻蚀作用^[24].

针对等离子体改性 PES 超滤膜对膜表面产生的刻蚀问题,实验采用远程氩等离子体对 PES 超滤膜进行改性,以获得更优的表面性能.利用 Langmuir 双悬浮探针法和电子自旋共振(ESR)方法定量分析氩等离子体中的活性粒子分布;通过接触角测量、牛血清蛋白膜分离实验、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析改性前后对 PES 膜表面亲水性能、抗污染性能和结构性能的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

将 PES 膜(深圳市佳泉膜过滤设备公司)切成 $15\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的片,并用蒸馏水洗涤 30min,以除去制备过程中残留在膜表面上的残余物,室温下在真空烘箱中干燥 12h 直至使用.

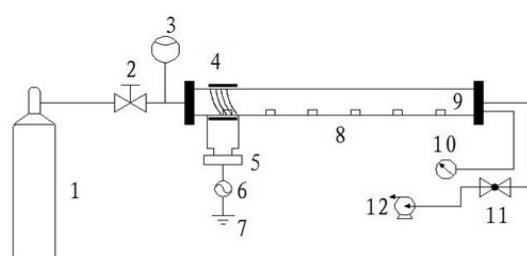


图 1 等离子体反应系统

Fig.1 Plasma reaction system

1.氮气瓶;2.阀门;3.质量流量计;4.电感线圈;5.SP-II 射频匹配器;6.RF 电源;7.地极;8.反应腔室;9.样品;10.热偶真空计;11.电磁阀;12.真空泵

自行设计的等离子体反应装置如图 1 所示,主要由进气系统、反应室、抽气系统、射频电源和电极组成.电源为 SY-500W 型辉光放电 RF 发生器,工作频率为 13.56MHz,最大功率为 500W.反应室是 Pyrex 玻璃管(长 1000mm,直径 45mm),在感应线圈

处放电.将 PES 超滤膜分别置于载体上进行改性.氩气纯度大于 99.99%.

1.2 氩等离子体诊断

1.2.1 电子、离子浓度诊断 采用 Langmuir 双悬浮探针法诊断等离子体中的离子浓度,通过函数记录仪测定伏安特性曲线从而求得等离子体中离子的浓度.将探针与直流稳压电源(100~100V)、工作电阻 $R_1(300\Omega)$ 、保护电阻 $R_2(2M\Omega)$ 连接,并良好接地(图 2).探针导杆通过密封装置与等离子体反应腔相连,保证反应真空间度.

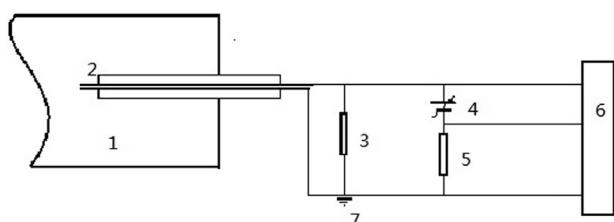


图 2 Langmuir 探针测试系统

Fig.2 Langmuir probe test system

1.等离子体腔室;2.探针;3.工作电阻;4.电源;5.保护电阻;6.记录仪;7.地极

1.2.2 自由基浓度诊断 将清洗干净的天然羊毛作为自由基捕捉剂^[25~28],置于距电感线圈中点分别 0, 20, 40, 60 和 80cm 处的载物板上,进行氩等离子体处理.将处理后的试样常温保存 24h,采用电子自旋顺磁共振仪(ESR)(BRUKER 公司,ESP-500 型)^[29~31]进行自由基浓度测定.测定条件:室温,微波频率 9.8GHz,微波功率 3.177mW,调制幅度 0.2mT,调制频率 100kHz,时间常数为 163.84ms,增益 60,扫描时间 163.84ms.

1.3 接触角测定

改性处理后立即将膜剪成规格为 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的小片,取 $1\mu\text{L}$ 蒸馏水滴于 PES 膜表面,用上海中晨数字技术有限公司 JC2000A 型界面张力测量仪进行测量.为了减少误差,取 6 次测量结果的平均值,最大偏差不超过 $\pm 3\%$.

1.4 分离性能测定

在超滤杯中加入 200mL 蒸馏水,用氮气进行加压,操作压力 0.1MPa,搅拌速度 200r/min,测定通量至稳定后,取 5 个测量值的平均值为纯水通量 J_0 ,采用同样的方法测得 BSA 通量 J_p . BSA 通量测定后,分别对透过液和原料液取样,用石英比色皿承装样品,利用紫外/可见分光光度计(波长=280nm)(北京瑞利

分析仪器公司,UV-9100)测量牛血清蛋白溶液吸光值,测定截留率,1h后重新用水超滤,并测得污染后的膜的纯水通量 J_w . 纯水通量 J_0 、截留率 R 和污染率 F 计算如公式(1)(2)(3)所示.

$$J_0 = V/(A \cdot t) \quad (1)$$

式中: J_0 为纯水通量, m^3/h ; V 为 t 时间内滤出体积, m^3 ; A 为有效膜面积, m^2 ; t 为时间,min.

$$R = [1 - C_p/C_b] \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为膜对蛋白质的截留率,%; C_p 为透过液中BSA浓度,g/L; C_b 为原液中BSA浓度,g/L.

$$F = [1 - J_w/J_0] \times 100\% \quad (3)$$

式中: F 为超滤膜污染率,%; J_w 为过滤BSA后的纯水通量, m^3/h ;

1.5 扫描电子显微镜(SEM)

采用SIRION-100型(荷兰)SEM观察处理前后PES膜表面微观形态,为防止电荷在膜表面上的积累造成膜结构的破坏,在膜表面镀上一层金制薄膜,放大倍数100000.

1.6 X射线光电子能谱(XPS)

处理前后膜表面化学组成通过X射线电子光谱(美国Perkin-Elmer公司的PHI-5400型)测定.以AlK α 为X射线源(1486.6eV),功率为250W,通能为

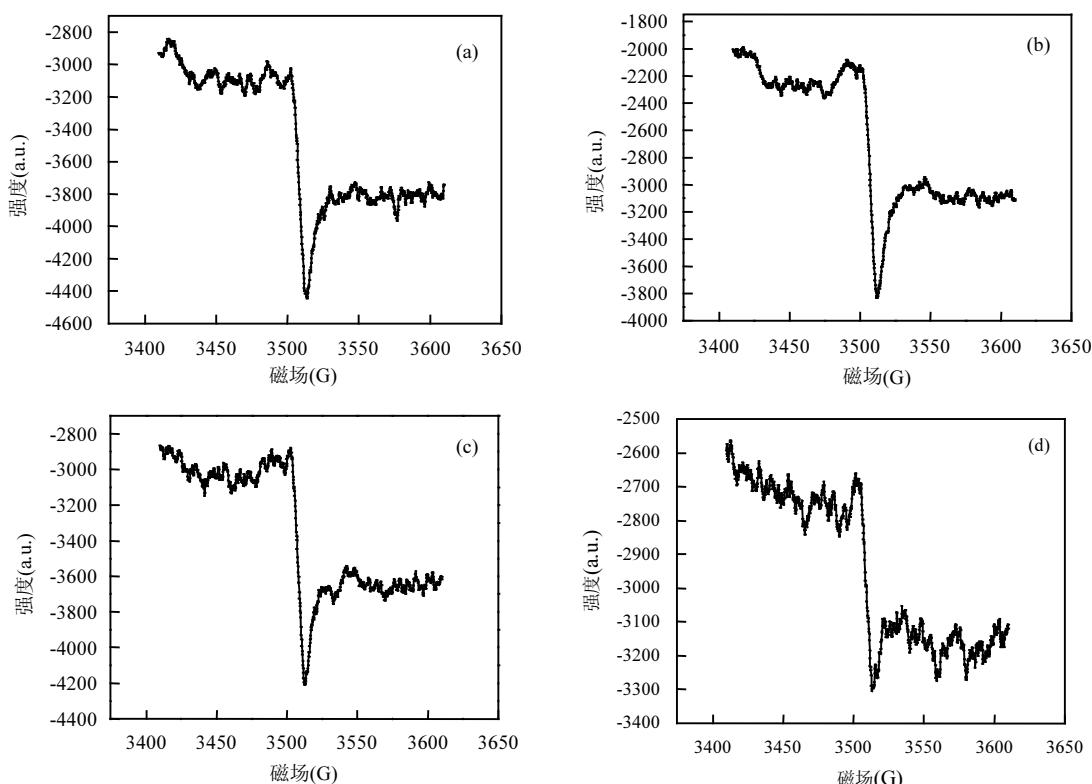
89.45eV,分析室真空度优于 5×10^{-8} Pa,X射线光斑直径为2mm,光电子从样品表面起飞的角度为15°.

2 实验结果与讨论

2.1 氩等离子体中活性粒子的分布

在放电功率为90W,氩气流量为20cm $^3/min$,放电时间为3min的条件下,对氩等离子体中自由基的ESR测定能谱如图3所示.由图3可知距放电区不同位置处的试样均在3505g值附近出现形状相同而强度不同的ESR吸收,这说明各试样中生成的是同一类碳自由基,自由基浓度随距离的变化而变化.对同一种自由基,可用吸收谱线的高度代表其强度,采用单位质量试样的自由基含量(C)与放电区单位质量试样的自由基含量(C_0)的比值 C/C_0 表示自由基的相对浓度.

图4给出了在放电功率为90W,氩气流量为20cm $^3/min$ 的条件下,电子、离子浓度和自由基浓度随水平距离的分布.由图4可以看出,电子、离子浓度随距离的增大逐渐降低,在30cm后趋于0,而氩自由基相对浓度缓慢降低,在40cm处自由基相对浓度仍在90%以上.说明在距离放电中心30cm后,形成了低电子、离子浓度和高自由基浓度的等离子体活性粒子氛围.



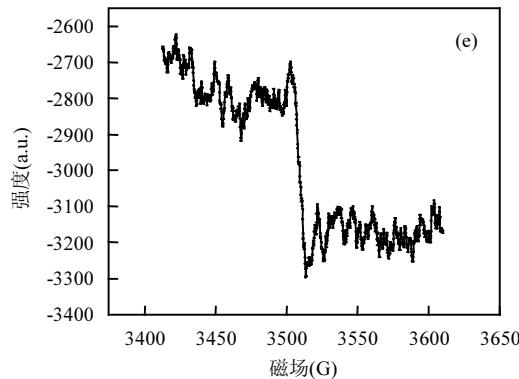


图3 氩等离子体场中自由基的 ESR 测定图谱

Fig.3 ESR measurement map of free radicals in an argon plasma field

(a), (b), (c), (d), (e)分别为距放电中心 0, 20, 40, 60, 80cm 处氩等离子体

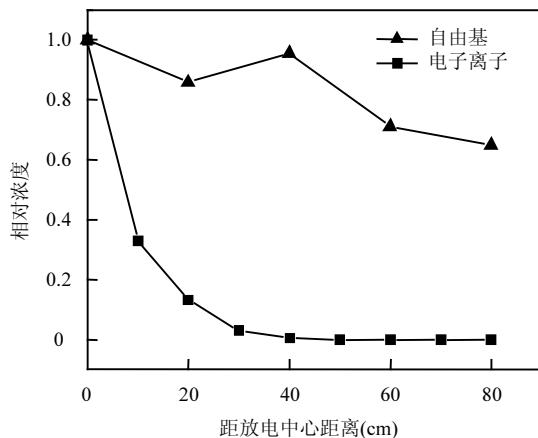


图4 氩等离子体活性粒子浓度的分布

Fig.4 Distribution of active argon plasma active particle concentration

2.2 氩等离子体处理对 PES 膜表面亲水性能的影响

将 PES 膜分别放置于氩等离子体放电腔室中距离放电中心 0,20,40,60,80cm 处,射频功率分别为 30,45,60,75,90W 对膜进行改性.通过接触角来表征 PES 膜表面亲水性.

由图 5 可知,在放电区随着放电功率的增大,接触角从未处理的 67° 迅速降低,距放电中心 40cm 处,当功率达到 60W 时,接触角最小.这是因为随着功率的增大,一定的氩气分子获得的能量增大,活性粒子对 PES 膜的作用几率和强度增强,从而增加了表面改性效果.在放电中心处,电子、离子和自由基浓度都很高,接触角随着放电功率的增大逐渐减小.距放电中心 0~20cm 间电子、离子浓度衰减,刻蚀作用减弱,导致膜表面接触角稍有增大;距放电中心 20~40cm 处接触角逐渐减小,40cm 处达到最低 18° ,是因为距离放电中心 40cm

处自由基浓度最高,而电子、离子浓度衰减至 0,在远程区刻蚀作用得到抑制,自由基反应得到强化. 40cm 后膜表面接触角逐渐增大是自由基含量逐渐降低使得膜表面亲水性能减弱的结果.

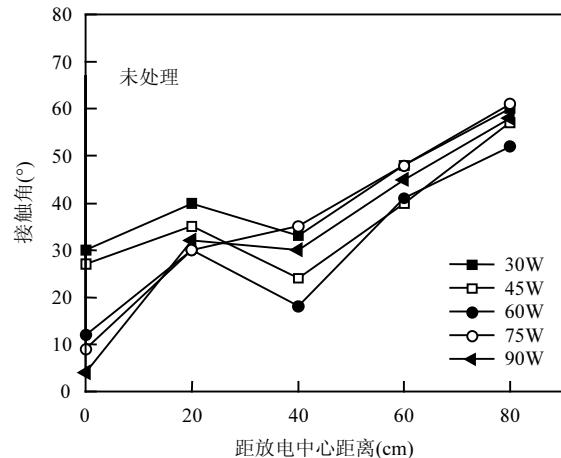


图5 距放电中心不同位置处放电功率对膜接触角的影响

Fig.5 Effect of plasma discharge power on membrane contact angle at different positions from the discharge center

由图 6 可知,当等离子体流量为 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 时,膜接触角最低,均小于其他等离子体流量下的膜接触角,这是由于当流量较低时,更多的自由基与膜表面活性基团反应,对膜的亲水性改性明显.当流量低于 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 时,自由基在运动过程中的能量损失较大,到达膜表面的自由基含量低,对膜的亲水性改性不明显,而当流量超过 $20\text{cm}^3/\text{min}$ 时,氩原子的密度同步提高,单位膜表面积上的自由基含量达到最大,若继续增大流量,会加剧膜表面等离子体交联作用使自由基含量减少,使得活性粒子对 PES 的作用几率和强度减小.

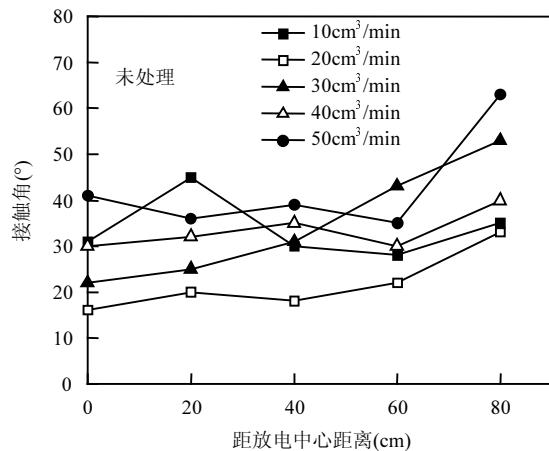


图 6 距放电中心不同位置处气体流量对膜接触角的影响

Fig.6 Effect of gas flow rate on membrane contact angle at different locations from the discharge center

由图 7 可知,当等离子体处理时间为 90s 时,接触角显著降低,均低于其它条件下的改性膜。等离子体的处理时间太短或太长都不利于对 PES 膜的亲水性改性,这是因为随着处理时间的增大,体系自由基的含量逐渐增加,基团内的活化作用越来越明显,等离子体中的自由基能与膜表面的活性基团充分反应而使接触角不断降低。随处理时间增长,反应会逐渐饱和,再增大反应时间会使各基团的交联作用开始取代活化作用而成为主导,导致自由基含量不断减少,从 90s 增大至 120s 时,在 20 和 60cm 处接触角变化并不明显,处理时间增大至 150s 后,接触角显著增大。

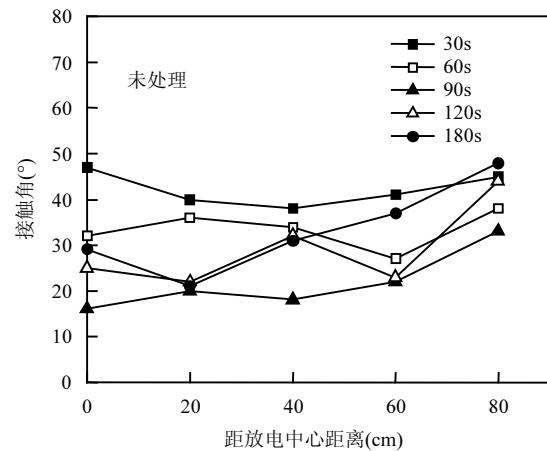


图 7 距放电中心不同位置处理时间对膜接触角的影响

Fig.7 Effect of treatment time on membrane contact angle at different locations from plasma discharge center

2.3 氩等离子体改性聚醚砜超滤膜表面的微观形貌

在 60W,20cm³/min、90s 处理条件下,不同位置处的改性 PES 膜与未处理 PES 膜扫描电镜图如图 8 所示,图 8(b)为处于放电区的 PES 膜,可以看出膜表面粗糙,刻蚀程度很高,而远程区等离子体处理的 PES 超滤膜只有轻微的刻蚀。由此可见,在远程区氩等离子体反应中,电子、离子的刻蚀作用被抑制。图 8(d)距离放电中心 40cm 处的 PES 膜表面几乎没有刻蚀,而且在接触角实验中,该距离的膜的亲水性能也较好。由此可见,远程区氩等离子体在提高 PES 膜表面亲水性的同时,可有效减弱电子、离子的刻蚀作用,使膜损伤程度降低。

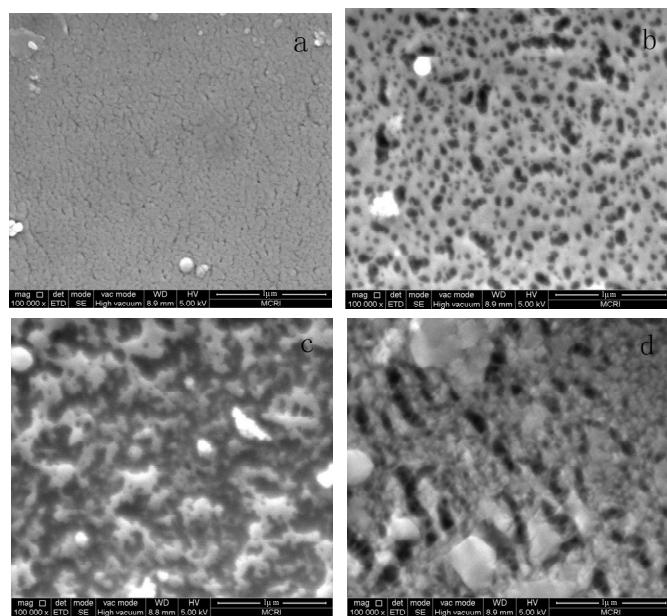


图 8 改性 PES 超滤膜扫描电镜图

Fig.8 Modified PES ultrafiltration membrane scanning electron micrograph

a, b, c, d 分别为未改性 PES 超滤膜,距放电中心 0, 20, 40cm 改性 PES 超滤膜

2.4 氩等离子体改性聚醚砜超滤膜的XPS分析

由图9可知未经远程氩等离子体处理的PES膜的表面含有C1s、O1s和S2p特征峰;而经远程氩等离子体改性处理后,N1s峰出现(图10),O1s特征峰稍有变宽(图11),同时C1s特征峰减弱。可见改性后表面元素组成发生了明显的改变,其中表面N

元素含量明显增加如由表1所示,经远程氩等离子体表面改性后PES表面(O+N)/C明显增加,从未处理的0.18增至0.46。由此可见,远程氩等离子体表面改性反应主要是在PES膜表面引入了含氨基团和含氧基团,使材料表面极性改变,进而亲水性能得到改善。

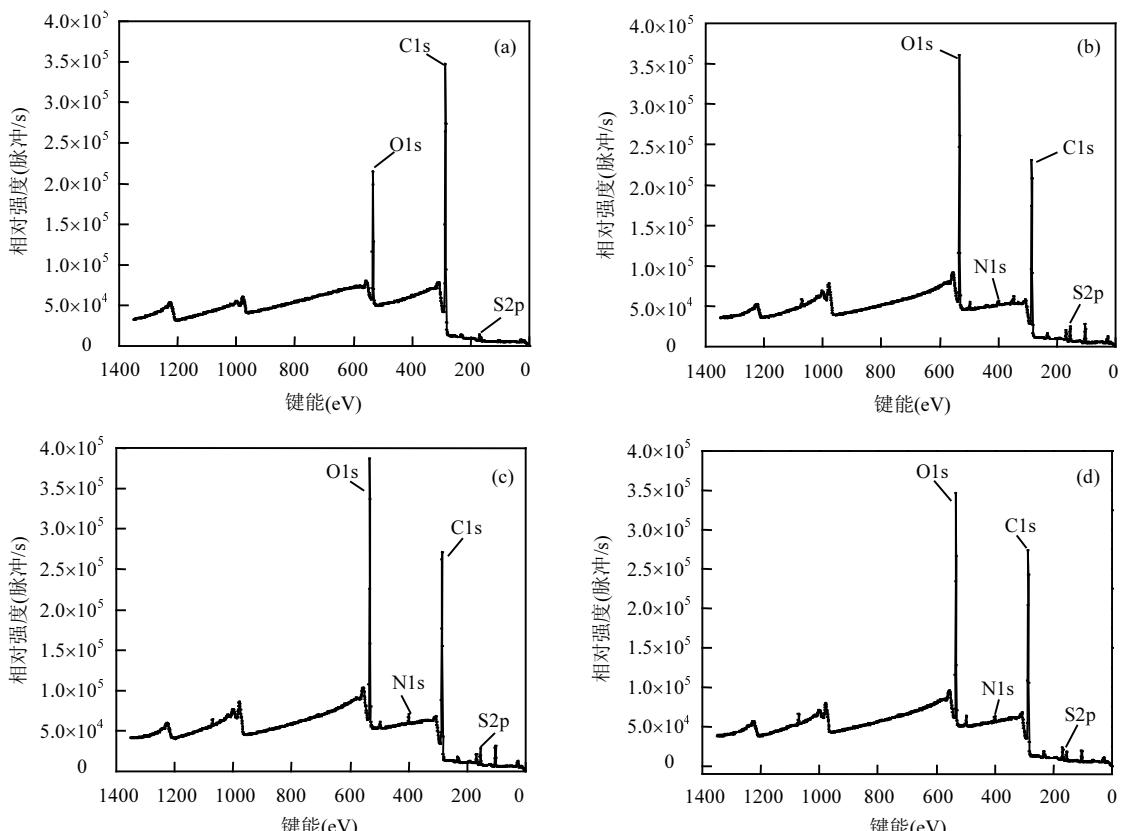


图9 氩等离子体处理PES表面XPS扫描谱图

Fig.9 Scan of XPS spectrum of PES surface treated by argon plasma

(a)为未改性PES超滤膜,(b),(c),(d)分别为距放电中心0,20,40cm改性PES超滤膜

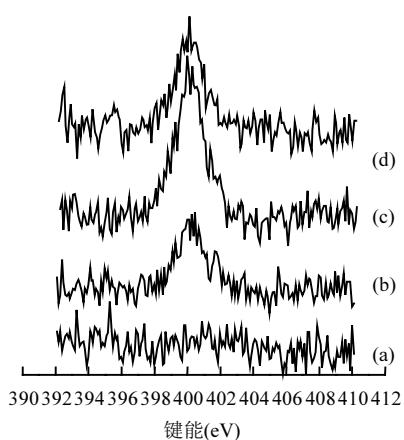


图10 氩等离子体处理PES表面N1s特征峰的比较

Fig.10 Comparison of characteristic peaks of N1s on PES surface treated by argon plasma

(a)未改性;距等离子体放电中心位置:(b)0cm (c)20cm (d)40cm

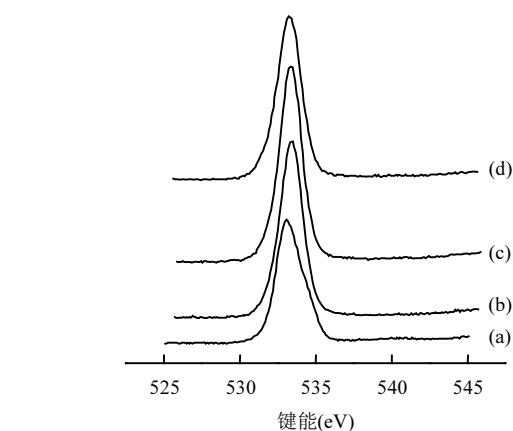


图11 氩等离子体处理PES表面O1s特征峰的比较

Fig.11 Comparison of characteristic peaks of O1s on PES surface treated by argon plasma

(a)未改性;距等离子体放电中心位置:(b)0cm (c)20cm (d)40cm

在等离子体处理前后的PES膜C1s分峰图中共有5种组分,如图12所示:C—C/H键能为284.8eV;C—O键能为 286.0 ± 0.5 eV;C=O键的键能为 288.0 ± 0.5 eV;C—N键能为 $286.0\sim287.0$ eV;芳香苯环上C—C键能为291.0~292.0eV。氩等离子体放电处理后C—O键和C—N键增多,是氩等离子体反应导致C—C键断裂与空气中的O₂、N₂反应生成C—O键和C—N键,增加了C—O键、C—N键的含量使得PES膜的极性增强,从而亲水性增强,PES膜表面结构和组成在改性中发生显著变化,如表2所示,可以看出处理后PES超滤膜能够引入更多的C

—O键和C—N键,提高膜的亲水性能。

表1 氩等离子体改性前后PES膜表面化学组成成分
Table 1 Surface chemical composition of PES membrane before and after argon plasma modification

样品位置	表面元素组成(%)			原子比
	C	N	O	
原膜	83.25	0	15.06	0.18
0cm	60.64	1.30	28.49	0.49
20cm	62.79	1.64	27.20	0.46
40cm	65.61	1.44	25.76	0.41

注:放电功率:60W;氩气流量:20cm³/min;处理时间:90s。

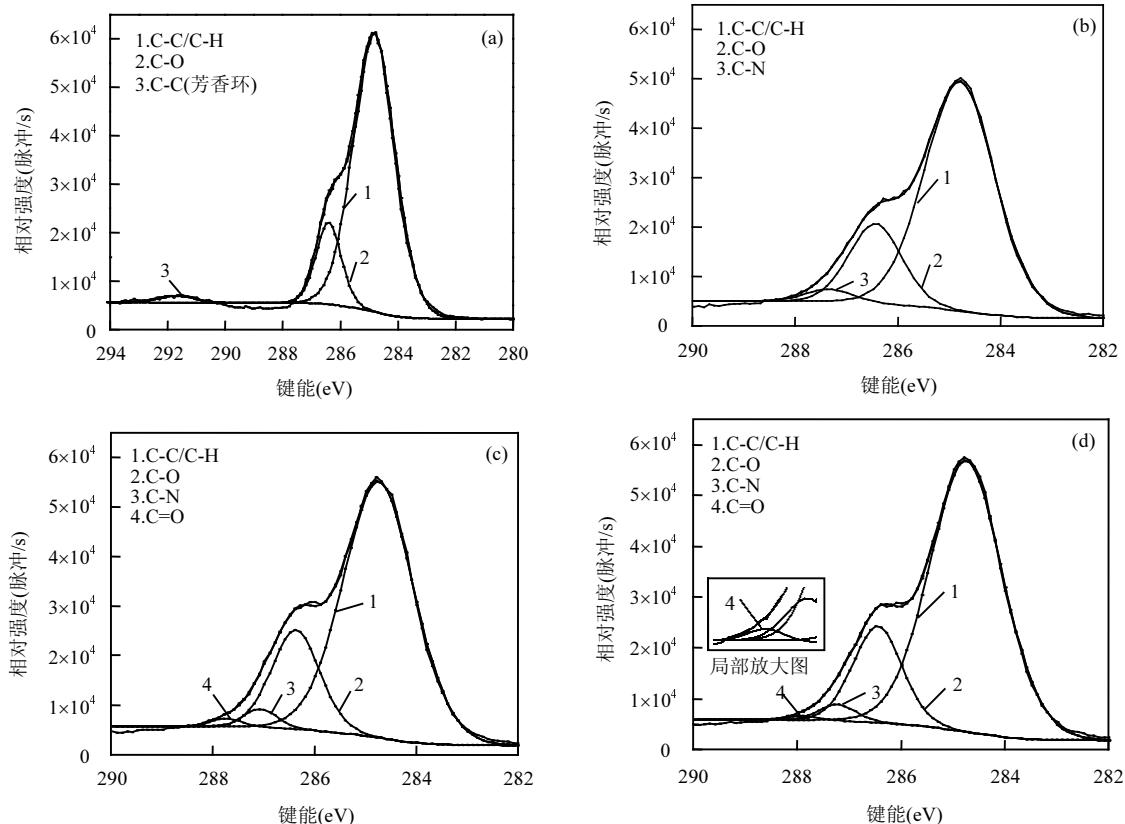


图12 XPS的C1s分峰图

Fig.12 C1s peak map of XPS

(a)为未处理PES超滤膜,(b),(c),(d)分别为距放电中心0,20,40cm改性超滤膜

表2 氩等离子体改性前后PES膜C1s化学组成成分

Table 2 Atom composition of PES membrane surface treated with the remote argon plasma

样品位置	C1s组成(%)				
	C—C	C—O	C—N	C=O	C—C(芳香环)
原膜	82.91	15.70	0	0	1.92
0cm	77.09	20.06	2.86	0	0
20cm	76.24	20.17	2.56	1.05	0
40cm	78.34	18.80	2.37	0.49	0

2.5 通量及截留率

在操作压力为0.1MPa下,测定未处理和最佳条件下改性PES超滤膜的纯水通量、BSA通量,计算得出截留率和污染率,如图13及表3所示。远程区氩等离子体改性后的纯水通量和BSA通量均明显增加,而截留率相差不大,污染率从70.3%下降到64.7%。说明远程区(40cm处)氩等离子体改性提高了PES膜表面亲水性,BSA不易吸附在膜表面,提高了PES

膜的抗污染性能。

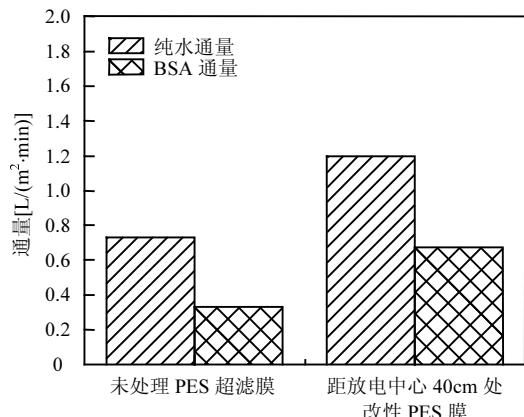


图 13 改性前后 PES 膜纯水通量和 BSA 通量变化

Fig 13 Pure water flux and BSA flux change before and after modification

表 3 改性 PES 膜的截留率变化

Table 3 Changes in rejection rate of modified membrane

样品位置	原液吸光度(A)	透过液吸光度(A)	截留率(%)	污染率(%)
原膜	0.787	0.066	91.6	70.3
40cm 处改性膜	0.926	0.073	92.1	64.7

3 结论

3.1 Langmuir 双悬浮探针、ESR 能谱和 SEM 分析
结果表明远程氩等离子体活性粒子在远程区 40cm 处可获得低电子、离子浓度和较高的自由基浓度，减弱对 PES 超滤膜刻蚀程度。

3.2 膜面接触角和牛血清蛋白实验测试结果表明
远程区氩等离子体改性 PES 膜具有更高的亲水性能和抗污染性能。

3.3 利用 XPS 对膜表面化学元素进行分析，结果表明
远程氩等离子体通过引入含氨基团和含氧基团，增强 PES 膜表面极性，进而提高表面改性效果。而远程区在避免了刻蚀作用的同时，增强其表面改性效果。

参考文献：

- [1] 许浩, 顾凯峰, 李韵浩, 等. 低截留分子量聚醚砜超滤膜 [J]. 化工学报, 2019, 70(5):1999–2006.
Xu H, Gu K F, Li Y H, et al. Polyethersulfone ultrafiltration membrane with low molecular weight cut off [J]. CIESC Journal, 2019, 70(5): 1999–2006.
- [2] Dasgupta J, Sikder J, Chakraborty S, et al. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 147:55–72.
- [3] Vincent-Vela M C, Álvarez-Blanco S, Lora-García J, et al. Application of several pretreatment technologies to a wastewater effluent of a petrochemical industry finally treated with reverse osmosis [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(13):3653–3661.
- [4] Loh C H, Wang R, Shi L, et al. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 380(1/2):114–123.
- [5] Lin Z, Hu C, Wu X, et al. Towards improved antifouling ability and separation performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes through poly(ethylenimine) grafting [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 554:125–133.
- [6] Ju J, Wang C, Wang T, et al. Preparation and characterization of pH-sensitive and antifouling poly(vinylidenefluoride) microfiltration membranes blended with poly(methylmethacrylate-2-hydroxyethyl methacrylate-acrylic acid) [J]. Colloid Interface Sci., 2014, 434:175–180.
- [7] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes [J]. Chem. Rev., 2010, 110(4):2448–2471.
- [8] Xu Z, Liao J, Tang H, et al. Antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 548:481–489.
- [9] Gao W, Liang H, Ma J, et al. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review [J]. Desalination, 2011, 272(1–3):1–8.
- [10] Goosen M F A, Sablani S S, Al-Hinai, H, et al. Fouling of Reverse Osmosis and Ultrafiltration Membranes: A Critical Review [J]. Separation Science and Technology, 2005, 39(10):2261–2297.
- [11] Guo W S, Ngo H H, Li J X. A mini-review on membrane fouling [J]. Bioresource Technology, 2012, 122:27–34.
- [12] Moghimifar V, Raisi A, Aroujalian A. Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona plasma-assisted coating TiO₂ nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 461:69–80.
- [13] Irem D H, Haci A H. Fouling behavior of poly(ether)sulfone ultrafiltration membrane during concentration of whey proteins: Effect of hydrophilic modification using atmospheric pressure argon jet plasma [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 160:510–519.
- [14] 陈颖青, 文越, 吴志超, 等. 基于 HBPs 接枝的 PVDF 膜亲水改性及抗污染性能 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(9):3736–3743.
Chen Y Q, Wen Y, Wu Z C, et al. Hydrophilic modification of PVDF membrane based on HPBs and its antifouling properties [J]. Chinese Environmental Sciences, 2019, 39(9):3736–3743.
- [15] Liu X, Wang G, Liu J, et al. Influence of water addition on the modification of polyethylene surface by nitrogen atmospheric pressure plasma jet [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019:136.
- [16] Bretagnol F, Tatoulian M, Arefi-Khonsari F, et al. Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor [J]. Reactive and Functional Polymers, 2004, 61(2):221–232.

- [17] Jaleh B, Parvin P, Wanichapichart P, et al. Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O₂ plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2010,257(5):1655–1659.
- [18] Afkham S, Raisi A, Aroujalian A. Reducing fouling of polyethersulfone microfiltration membranes by corona air plasma [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016,57(56):26976–26992.
- [19] Pegalajar-Jurado A, Mann M N, Maynard M R, et al. Hydrophilic modification of polysulfone ultrafiltration membranes by low temperature water vapor plasma treatment to enhance performance [J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2015,13(6):598–610.
- [20] Wei X, Zhao B, Li X M, et al. CF₄ plasma surface modification of asymmetric hydrophilic polyethersulfone membranes for direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012,407–408:164–175.
- [21] Bryjak M, Gancarz I, Poźniak G, et al. Modification of polysulfone membranes: 4. Ammon. *Plasma Treat.* [J]. *European Polymer Journal*, 2002,38:717–726.
- [22] Yamagishi H, Crivello J V, Belfort G. Development of a novel photochemical technique for modifying poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 105(3):237–247.
- [23] Goldman A, Amouroux J. Electrical breakdown and discharge in gases, macroscopic processes and discharge [M]. New York: Plenum, 1983: 293–246.
- [24] Li R, Chen J R. Studies on wettability of medical poly (vinyl chloride) by remote argon plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2006,252(14): 5076–5082.
- [25] Oshima A, Seguchi T, Tabata Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE) [J]. *Radical Phys. Chem.*, 1997,50(6):601–606.
- [26] Chipara M, Romero J R, et al. ESR studies on laser beam irradiated polyethyleneterephthalate [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, (Beam Interactions with Materials and Atoms)*, 2003,211(1):117–121.
- [27] Li Y, Wang Q, Guo J L, et al. ESR studies on the interaction of calixarenes and free radicals [J]. *Materials Science and Engineering C*, 1999,10(1/2):25–28.
- [28] Mamedov, Aktas S H V, Canturk B, et al. The ESR signals in silk fibroin and wool keratin under both the effect of UV-irradiation and without any external effects and the formation of free radicals [J]. *Biomaterials*, 2002,23(16):3405–3412.
- [29] 杨保收,陈越,金久善,等.氧自由基检测方法在生物学和医学中的应用 [J]. 动物科学与动物医学, 1999,16(3):17–19.
Yang B X, Chen Y, Jin J S, et al. Application of oxygen free radical detection in biology and medicine [J]. *Animal Science and Veterinary Medicine*, 1999,16(3):17–19.
- [30] 严建伟,阮积惠.生物体系中自由基检测方法评述 [J]. 杭州大学学报(自然科学版), 1998,25(3):75–80.
Yan J W, Ruan J H. Free radical detection in biological systems [J]. *Journal of Hangzhou University (Natural Science)*, 1998,25(3):75–80.
- [31] 韩鹤友,何治柯,曾云鹏.羟自由基的分析研究进展 [J]. 分析科学学报, 2001,17(1):83–87.
Han H Y, He Z K, Zeng Y E. Advances in the analysis of hydroxyl radicals in biological samples [J]. *Journal of Analytical Science*, 2001,17(1):83–87.

作者简介: 李 茹(1972-),女,陕西西安人,教授,博士,主要研究方向为水污染控制技术、大气污染控制技术、环保材料开发、环境污染控制等。发表论文 30 余篇。

《中国环境科学》获评“2014 中国最具国际影响力学术期刊”

2014 年 12 月,中国环境科学学会主办的《中国环境科学》被评为“2014 中国最具国际影响力学术期刊”。

“中国最具国际影响力学术期刊”是《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司、清华大学图书馆、中国学术国际评价研究中心对我国 5600 余种中外文学术期刊,根据总被引频次、影响因子、被引半衰期等计算出的国际影响力综合评价指标 CI 进行排序,遴选出的排名前 5% 的期刊。获评“中国最具国际影响力学术期刊”的科技类期刊共 175 种。

自 2012 年开始此项评选以来,《中国环境科学》已连续 3 年获此殊荣。