

PTFE 表面辐照改性研究进展

李 荣¹, 吴国忠^{1,2,*}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800;

2. 上海科技大学 物质科学与技术学院, 上海 200031

摘要:聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有润滑、绝缘及化学惰性的工程塑料,被广泛地用于电子、化工、纺织、医疗、机械、环境等领域。由于C—F键能高以及氟原子规整地排列在C—C链骨架上,因此PTFE表面能极低且表面润湿性和粘结性差,需要进行表面改性以增强PTFE与其它材料的界面亲和性。通过伽马射线/电子束和低温等离子体对PTFE进行辐照接枝改性和功能化修饰,能够有效地改善和优化其表面性能,使PTFE材料得到更好的利用。低温等离子体技术尤其适合PTFE表面改性处理,因为它不会导致PTFE本体材料的降解。本文综述了国内外关于PTFE表面辐照改性及应用的研究进展。

关键词:聚四氟乙烯;伽马射线;电子束;低温等离子体;表面改性

中图分类号:O539 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2015)05-0321-08

doi:10.7538/hhx.2015.37.05.0321

Research Progress on Radiation-Induced Surface Modification of PTFE

LI Rong¹, WU Guo-zhong^{1,2,*}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;
2. School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 200031, China

Abstract: Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a kind of engineering plastics possessing lubricating, insulating and chemically inert properties, which is widely employed in electronics, chemical industry, textile, medicine, mechanical engineering, environmental preservation. Low surface energy, poor adhesion to other materials and high hydrophobicity of the surface of PTFE result from the high bond energy of C—F and fluorine atoms arranging neatly on the surface of C—C chains, which substantially limit its application and should be overcome in order to improve its interfacial affinity to other materials via surface modification. Gamma-ray/electron beam and low temperature plasma radiation-induced surface modification and functionalization of PTFE can efficiently ameliorate its surface adhesion property or compatibility. Compared with high energy radiation method, low temperature plasma irradiation technology is more suitable for the surface modification of PTFE since it does not cause chain

收稿日期:2015-05-06;修订日期:2015-07-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11275252)

作者简介:李 荣(1985—),男,江苏淮安人,博士,助理研究员,从事高分子材料辐照改性研究

*通信联系人:吴国忠(1969—),男,湖南长沙人,博士,研究员,从事高分子材料辐照改性研究,E-mail: wuguozhong@sinap.ac.cn

scission of bulk PTFE. This review highlights some recent contributions to the surface modification of PTFE via radiation technology.

Key words: polytetrafluoroethylene; Gamma-ray; electron beam; low temperature plasma; surface modification

聚四氟乙烯(PTFE)是一种具有优异综合性能的热塑性工程塑料,其外观呈白色蜡状,密度在 $2.14\sim2.30\text{ g/cm}^3$ 之间,熔点约为 327°C ,分子结构高度对称和规整,结晶完善的PTFE结晶度可高达90%~95%,在高分子材料中非常罕见。PTFE是典型的辐射降解型材料,通过 γ 射线/电子束(EB)在常温或低于PTFE的熔点下进行辐照,控制辐射剂量,并结合研磨或气流粉碎法可制备出PTFE超细粉体材料^[1]。PTFE超细粉不仅保留了PTFE优异的化学稳定性、低摩擦系数和良好的电性能,还具有良好的分散性,易与其他材料均匀混合,因此被广泛用于高分子材料的共混改性,以改善材料的润滑性、耐磨性和抗刮伤性,能够显著提高尼龙、聚甲醛等高分子材料的使用性能。日本恩梯恩公司利用直链型聚苯硫醚、碳纤维和PTFE超细粉共混得到的聚合物合金具有良好的熔体流动性、理想的摩擦性能和磨耗性能,加工成型的密封件应用于以四氟乙烷为介质的压缩机表现出良好的耐久性^[2]。同时,PTFE超细粉可用作润滑油脂、油墨、涂料的改性剂,并可直接用作无油润滑剂和高级表面活性剂。将PTFE超细粉添加到硅油润滑膏中,可显著改善硅油润滑膏的抗磨减摩性能,并提高其烧结负荷^[3]。研究表明,在真空/惰性气氛和略高于PTFE熔点($330\sim340^\circ\text{C}$)的条件下,利用 γ 射线/EB对PTFE进行辐照,可以制备出交联PTFE,中国和日本的科学家都对交联PTFE的研制开展了大量的研究工作^[4-10]。交联PTFE具有高透明度^[11-12]、耐磨损^[12]和耐辐照性能^[13],目前交联PTFE已在某些特殊领域得到推广和应用。

众所周知,材料表面是本体与外界环境的分界面,是材料最先被接触的部分,因此材料的表面性能往往起到决定性的作用。然而,无论将PTFE制备成何种形态(粉体、纤维、薄膜、微孔膜、片材),由于C—F键能高以及F原子紧密地分布在C—C主链表面,使得PTFE具有高化学惰性和极低的表面能,这些缺陷使其应用严重受限。通过对PTFE材料表面进行功能化修饰和改性,能够在保持其自身优点的同时,有选择性地

改善和优化其表面性能,从而使PTFE得到更好的应用。由于PTFE具有优异的综合性能,研究人员一直在努力尝试不破坏其本体性能的同时,对其表面进行功能化修饰,实现其多元化应用。高温熔融改性是利用在PTFE熔融后,通过将表面能高的物质嵌入其表面的一种改性方法,但由于高温下PTFE易降解、释放出有毒物质,以及高温下PTFE的性能和形态易被破坏,因此该方法已经很少被使用。湿化学改性法,即萘-钠、氨基-钠溶液改性法,是利用腐蚀液除去PTFE表面的氟原子来提高其表面活性和粘结性^[14],虽然处理过程较为便捷,但经过这种方法处理后的PTFE表面色泽明显变暗、变黑,影响材料外观。此外,处理过程中会产生大量的有害废液,不利于环保。与上述改性方法相比, γ 射线/EB和低温等离子体辐照改性具有低能耗、工艺简单和环境污染小等优点,属于环境友好型改性技术,值得研究、推广和普及。因此,本文主要介绍 γ 射线/EB和低温等离子体辐照接枝技术用于PTFE表面改性的研究进展。

1 γ 射线/EB辐照接枝改性及其应用

电子自旋共振(ESR)研究证实,在无氧/有氧条件下,PTFE经过 γ 射线/EB辐照,在主链上产生大量稳定的自由基或含氧自由基,这些自由基在常温甚至较高温度下都能长期稳定存在,因此可用于引发功能性乙烯基单体的接枝聚合,从而达到功能化改性目的(如图1所示)。

国内外已有大量的文献报道利用辐照接枝实现PTFE表面改性。Chapiro等^[15-16]于1959年和1962年通过辐照接枝方法将丙烯酸(AAc)和乙烯基吡啶接枝聚合于PTFE表面,制备出离子交换膜,同时还制备出具有阴阳离子交换基团交替排列的功能膜,这是最早关于PTFE辐照接枝改性的研究报道。鉴于美国杜邦公司开发的全氟磺酸质子交换(Nafion)膜所表现出的优越的热稳定性、化学稳定性和较高的质子传导率,日本早稻田大学、日本原子力研究开发机构、瑞士保罗谢尔研究所以及国内的科研人员等都在开发这方面的

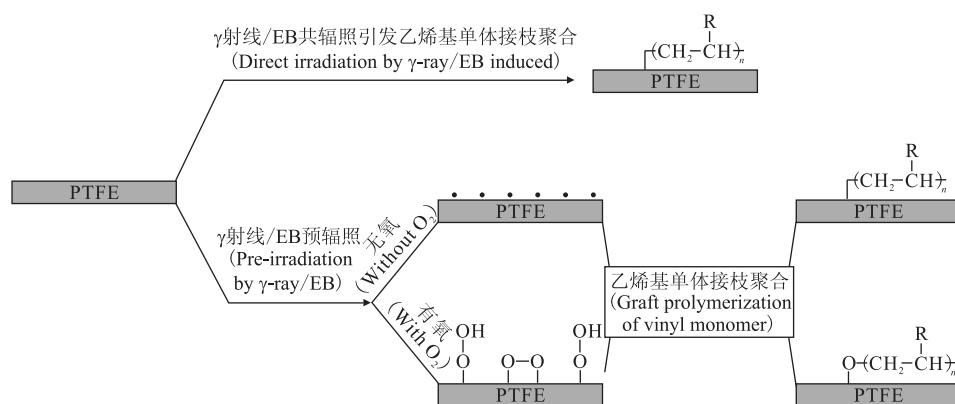
图 1 PTFE 在无氧和有氧条件下经 γ 射线/EB 辐照接枝乙烯基单体示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of graft polymerization of vinyl monomer onto PTFE via γ -ray/EB radiation with/without O_2

技术,通过在有氧/无氧条件下的 γ 射线/EB 辐照,将苯乙烯单体接枝聚合于 PTFE 膜表面,再经磺化处理后,制得磺化 PTFE 膜,研究结果表明磺化 PTFE 膜在提高机械性能、降低气体或甲醇渗透、减小膜厚和提升电池性能方面均有一定效果^[17-27]。

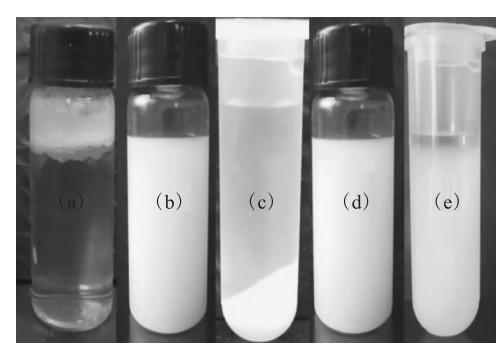
膨体 PTFE 具有良好的生理惰性和稳定性,是一种理想的生物医用材料,然而其用作医用植入材料的相容性还有待提高。Chandler-Temple^[28-29]、Wentrup-Byrne^[30] 和 Suzuki^[31] 等采用 γ 射线共辐照接枝法在膨体 PTFE 表面接枝了 2-甲基-2-丙烯酸-2-羟乙基酯磷酸酯单体,评估其体外生物相容性,并探讨其在医用植入材料方面的应用前景。

PTFE 覆铜板介电常数低、介质损耗因子小,是一种理想的高频微波介电材料,国外对这项技术的开发已经较为成熟。Ito 等^[32] 通过 EB 预辐照法将 AAc 单体分别接枝聚合于 PTFE 膜和全氟乙烯丙烯聚合物(PFEP)膜表面,研究表明接枝改性后的 PTFE 膜和 PFEP 膜与金属铜之间的连接强度显著增强,同时并没有改变 PTFE 膜和 PFEP 膜的介电性能。

PTFE 纤维由于优异的化学稳定性和良好的机械强度,且与无纺布、微孔膜、大孔树脂等相比较,纤维具有更大的比表面积,是一种理想的吸附剂用基材。张政朴等^[33] 采用共辐照接枝法,制备了接枝丙烯酸(AAc)单体的 PTFE 纤维,并研究其对金属铜离子的动态吸附量。随后他们同样以共辐照法制备出了甲基丙烯酸缩水甘油酯(PTFE-GMA)-聚乙烯亚胺(PEI)纤维^[34-36],并评估了该纤维对胆红素及重金属离子吸附性能,同时进一步将 PTFE-GMA-PEI 纤维填充微柱与电

感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)联用用于在线检测中成药中痕量 Pb、Cd 的含量及环境水样中 Cr(Ⅲ) 和 Cr(Ⅵ) 的形态,取得了比较理想的研究结果。

PTFE 超细粉由于表面能低,在与聚合物材料共混过程中的相容性以及在不同溶剂中的分散性均有待提高。通过辐照接枝在 PTFE 超细粉表面引入功能基团,可以有效地提高其相容性和分散性。Klüpfel 等^[37] 通过 EB 辐照和化学修饰的方法在 PTFE 超细粉上引入羟基和甲基丙烯酸酯基,显著地改善了 PTFE 超细粉与聚脲、聚胺酯、橡胶等之间的相容性。王晓兵^[38] 和杨常桥等^[39-40] 则在 PTFE 超细粉体上成功地接枝了聚丙烯酸和聚苯乙烯,以改善其在不同溶剂中的分散性。图 2 所示为未改性 PTFE、接枝 AAc 的



(a)——未改性 PTFE(Pristine PTFE), (b)—— $PTFE-g\text{-PAAc}$,
(c)——离心后的 $PTFE-g\text{-PAAc}$ ($PTFE-g\text{-PAAc}$ after centrifugation),
(d)—— $PTFE-g\text{-PAAcNa}$, (e)——离心后的 $PTFE-g\text{-PAAcNa}$
($PTFE-g\text{-PAAcNa}$ after centrifugation)

图 2 PTFE 超细粉在水中分散状态^[40]

Fig. 2 Disperse status of PTFE micropowders in water^[40]

PTFE (PTFE-*g*-PAAc) 和经氢氧化钠 (NaOH) 中和处理后的 PTFE-*g*-PAAcNa 三种超细粉在水中的分散性^[40], 从图 2 可以看出 PTFE-*g*-PAAc (图 2(b)) 和 PTFE-*g*-PAAcNa (图 2(d)) 超细粉在水中均具有良好的分散性, 其中 PTFE-*g*-PAAcNa 在经离心机离心后依然具有良好的分散性 (图 2(e))。Hoffmann 等^[41]通过 EB 辐照的 PTFE 超细粉与三羟甲基丙烷油酸酯反应 (图 3), 显著提高了 PTFE 超细粉在油溶剂中的分散性。

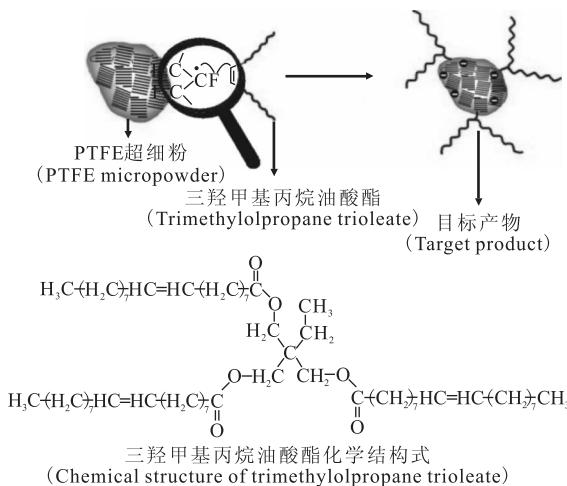


图 3 三羟甲基丙烷油酸酯改性 PTFE 超细粉示意图^[41]

Fig. 3 Sketch map of PTFE particle modified via trimethylolpropane trioleate^[41]

虽然通过 γ 射线/EB辐照接枝改性的方法来探索PTFE在质子交换膜、超滤膜、生物医用材料、重金属离子吸附剂、覆铜板等领域的应用前景已取得了大量的研究成果,但由于PTFE在常

规条件下易辐射降解,大大影响了 γ 射线/EB辐照改性法用于PTFE材料功能化改性的研究和应用前景。

2 低温等离子体辐照接枝改性及其应用

由于 γ 射线/EB辐照易诱导PTFE降解,而低温等离子体则能够只作用于PTFE表面,不影响其本体性能,同时能够提高其表面能和表面润湿性。另一方面,低温等离子体由于含有能量较高的活性物种能够激活PTFE表面,生成的活性点可用于乙烯基类功能单体的接枝改性,从而实现PTFE表面的永久性改性(见图4),因此低温等离子体改性法对于PTFE材料而言是一种十分理想的改性手段。Sun等^[42]研究表明,在空气或氮气氛围下,随着低温等离子体辐照时间的延长,PTFE膜的亲水性在逐渐提高。Cho等^[43]通过氢气/氩气气氛下的低温等离子体处理PTFE膜表面,能够在PTFE膜表面产生羧基、羟基和羧基等活性基团,有效地改善了PTFE膜表面的润湿性。虽然采用低温等离子体预辐照处理可以提高PTFE的表面能和润湿性,但因为这种处理效果具有时效性,即表面润湿性随着样品放置时间的延长而下降。因此研究人员多采用低温等离子体预辐照引发含功能基团单体接枝聚合的方法,以实现对PTFE表面稳定持久的改性。

针对 PTFE 表面能低、与金属之间粘接力差的问题, Zhang 等^[44]通过低温等离子体和紫外光联用的接枝方法在 PTFE 表面接枝 GMA 单体,再利用聚苯胺(PANI)开环修饰,能够显著降低其面电阻和提高其表面粘附力。杜宁等^[45]在低温等离子体预辐照处理的PTFE薄膜表面接枝

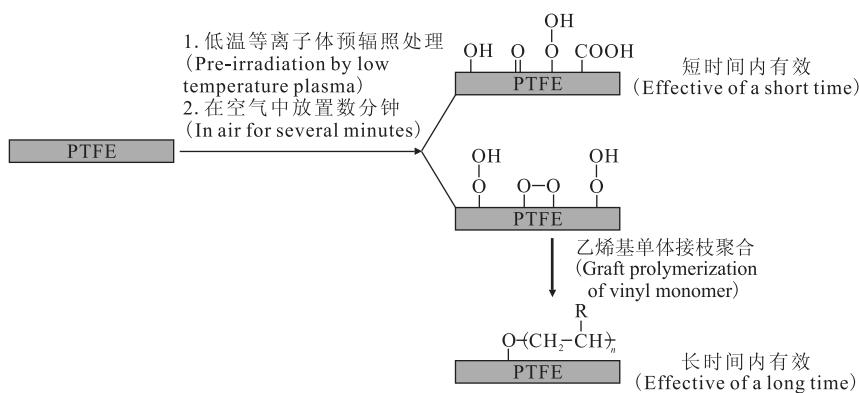


图 4 PTFE 低温等离子体辐照改性示意图

Fig. 4 Sketch map of low temperature plasma radiation-induced surface modification of PTFE

枝 GMA 单体,有效地改善了其表面与铝片间的界面粘结性能。顾军渭等^[46]采用氩气氛围下的低温等离子体预辐照法在 PTFE 薄片表面接枝 GMA,GMA 改性的 PTFE 能够与钢片实现有效粘接,剥离强度可达到 2.85 MPa,是未处理 PTFE 剥离强度的 12 倍。Li 等^[47]通过低温等离子体预辐照处理在 PTFE 表面分别接枝丙烯酰胺(AAm)、GMA 和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)三种单体,研究结果表明 AAm 接枝改性的 PTFE 与 3M-600 胶带之间的粘结性能最好。Wu 等^[48-49]通过低温等离子体和紫外光辐照联用的方法在 PTFE 膜表面接枝 GMA、乙烯基咪唑(VIDz)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、AAm 等单体,显著地提高了 PTFE 与铜之间的粘结力。此外,将接枝后的 PTFE 膜经低温氧等离子体处理后,能够进一步地提高其与铜之间的界面粘结力,最高可达到 19 N/cm。

双向拉伸成型的 PTFE 微孔膜因其耐高温、耐化学腐蚀、孔隙率高等优势已成为一种非常重要的分离膜材料,然而表面疏水性限制了其在水处理等领域的应用。Caro 等^[50]通过氢气气氛下的低温等离子体对 PTFE 膜进行预辐照活化处理后,再经二氧化硫气氛下的低温等离子体辐照处理或发烟硫酸处理,从而在 PTFE 膜表面引入了磺酸基,显著改善了其表面亲水性。Lin 等^[51]通过大气压低温等离子体和光诱导接枝的方式在 PTFE 膜表面接枝 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)单体,有效提高了 PTFE 膜的抗油拒污性能。Shi 等^[52]通过低温等离子体预辐照处理引发 AAc 单体在 PTFE 膜表面接枝聚合,明显提高了 PTFE 膜的亲水性。Chuo 等^[53]通过低温氢等离子体预辐照引发 GMA 单体在 PTFE 膜表面接枝聚合,并通过进一步的化学修饰,制备出了具有电驱动抗生物污染性能的新型功能膜。Venault 等^[54]通过大气压低温等离子体将甲基丙烯酸聚乙二醇酯(PEGMA)单体固定于膨体 PTFE 膜表面,改性后的膨体 PTFE 膜具有良好的亲水性和抗生物污染性能。

PTFE 膜因具有较高的氧气透过性、生物适应性和对人体无生理副作用等优点,是一种较为理想的生物医用材料,尤其是用作医用植入材料,如人工血管、心脏瓣膜等,然而其长期的血液相容性和抗凝血性能还有待提高。Sun 等^[55]通过氩气氛围下的低温等离子体预辐照处理在 PTFE

表面沉积一层碳氟膜,随后将 GMA 单体接枝聚合于碳氟膜上,再通过肝素钠中的羧基与环氧基团反应,从而将肝素钠固定于 PTFE 表面,研究表明肝素化 PTFE 具有良好的抗凝血性能。Onder 等^[56]通过低温氢等离子体辐照处理提高 PTFE 微孔膜表面的极性,随后经氩气氛围下的低温等离子体辐照处理将 AAm 单体接枝聚合于 PTFE 微孔膜表面,再通过缩合反应将水蛭素固定于 PTFE 膜表面,结果表明水蛭素修饰的 PTFE 微孔膜具有良好的血液相容性和抗血栓性能,有望用作人造血管。Chang 等^[57]通过低温氢等离子体预辐照处理引发 PEGMA 单体在 PTFE 膜表面接枝聚合,研究结果表明 PTFE 接枝膜的亲水性和血液相容性得到了显著提高。Crombez 等^[58]通过氮气氛围下的低温等离子体预辐照改性和功能化修饰的方法在膨体 PTFE 人造血管表面引入血管内皮细胞生长因子(VEGF),试验结果表明 VEGF 改性后的膨体 PTFE 人造血管表面具有良好的促进内皮细胞附着和繁殖的效果。

3 结语

辐照交联与降解丰富了 PTFE 制品种类,而 PTFE 表面辐照改性则能够显著地改善 PTFE 材料的表面性能。PTFE 经 γ 射线/EB 辐照后能够产生大量且稳定的自由基,长时间放置后也可用于引发接枝反应,但 γ 射线/EB 辐照会造成 PTFE 降解;低温等离子体处理能够在不引起 PTFE 降解的情况下实现对 PTFE 表面的活化,但生成的自由基数量少,且由于随着时间的延长分子链会由表面向内部翻转而导致 PTFE 表面自由基数量进一步减少,因此需在短时间内进行接枝反应。伴随国内外研究人员持续多年在 PTFE 辐照改性方面研究经验的积累以及改性技术手段的不断改良与优化,PTFE 材料多元化发展的趋势越发明显,其在水净化过滤用膜、质子交换膜、血液透析膜、人造血管、覆铜板、润滑剂、密封件、航空航天用精密器件、建筑材料等众多领域的应用与市场前景也将会更加明朗和乐观。然而,目前对于交联 PTFE 这种新型特殊材料而言,虽然具有普通 PTFE 无法媲美的高透明度、耐磨损和耐辐照等优越性能,但是其制备工艺技术要求高以及价格昂贵,使得交联 PTFE 目前还没有得到充分的认识和广泛的应用,相信随着研

究人员对交联 PTFE 研究的深入,尤其在与产业界需求密切相结合的基础上,加强对其表面接枝改性与功能化的研究,将会有效地提高产业界对交联 PTFE 的认识水平,也将使得该材料在某些特殊领域尤其是高精尖领域得到较好地应用。同时,这也将有望更好地发挥低温等离子体表面处理及辐照接枝技术在 PTFE 材料改性与功能化方面的优势。

参考文献:

- [1] 吴国忠,唐忠锋,王谋华. PTFE 的辐射裂解、交联及其应用[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2009,27(2): 70-74.
- [2] 余考明. 聚四氟乙烯超细粉的研究与应用[J]. 化工新型材料,2001,29(9):33-36.
- [3] 诸国建,惠泽民. PTFE 微粉对长链烷基硅油润滑膏摩擦学性能的影响[J]. 有机硅材料,2014,28(3): 176-178.
- [4] Sun J Z, Zhang Y F, Zhong X G, et al. Studies on radiation cross-linking of fluoropolymers[J]. Radiat Phys Chem, 1993, 42(1-3): 139-142.
- [5] Sun J Z, Zhang Y F, Zhong X G, et al. Radiation cross-linking of polytetrafluoroethylene [J]. Polymer, 1994, 35(13): 2881-2883.
- [6] Oshima A, Tabata Y, Kudoh H, et al. Radiation-induced cross-linking of polytetrafluoroethylene[J]. Radiat Phys Chem, 1995, 45(2): 269-273.
- [7] Ito Y, Mohamed H F M, Seguchi T, et al. Vacancy spectroscopy of radiation cross-linked and degraded polytetrafluoroethylenes[J]. Radiat Phys Chem, 1996, 48(6): 775-779.
- [8] Oshima A, Ikeda S, Seguchi T, et al. Improvement of radiation resistance for polytetrafluoroethylene (PTFE) by radiation crosslinking[J]. Radiat Phys Chem, 1997, 49(2): 279-284.
- [9] Tabata Y, Oshima A. Temperature dependence of radiation effects on polymers[J]. Macromol Symp, 1999, 143(1): 337-358.
- [10] Seguchi T. New trend of radiation application to polymer modification-irradiation in oxygen free atmosphere and at elevated temperature[J]. Radiat Phys Chem, 2000, 57(3-6): 367-371.
- [11] Oshima A, Ikeda S, Katoh E, et al. Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene [J]. Radiat Phys Chem, 2001, 62(1): 39-45.
- [12] Tang Z F, Wang M H, Zhao Y N, et al. Tribologi-
- cal properties of radiation cross-linked polytetrafluoroethylene sheets[J]. Wear, 2010, 269(5-6): 485-490.
- [13] 唐忠锋,王谋华,吴国忠,等. 交联聚四氟乙烯的耐辐射性能研究[J]. 有机氟工业,2010(3):7-9.
- [14] Shoichet M S, McCarthy T J. Convenient syntheses of carboxylic-acid functionalized fluoropolymer surfaces[J]. Macromolecules, 1991, 24(5): 982-986.
- [15] Chapiro A. Préparation des copolymères greffés du polytetrafluoroéthylène(Teflon) par voie radiochimique[J]. J Polym Sci, 1959, 34(127): 481-501.
- [16] Chapiro A, Matsumoto A. Influence de la température sur le greffage du styrène sur des films de polytetrafluoroéthylène et de poly(chlorure de vinyle) par la méthode radiochimique directe[J]. J Polym Sci, 1962, 57(165): 743-761.
- [17] Li J Y, Ichizuri S, Asano S, et al. Surface analysis of the proton exchange membranes prepared by pre-irradiation induced grafting of styrene/divinylbenzene into crosslinked thin PTFE membranes[J]. Appl Surf Sci, 2005, 245(1): 260-272.
- [18] Li J Y, Ichizuri S, Asano S, et al. Proton exchange membranes prepared by grafting of styrene/divinylbenzene into crosslinked PTFE membranes[J]. Nucl Instrum Meth B, 2005, 236(1): 333-337.
- [19] Li J Y, Sato K, Ichizuri S, et al. Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications II: characterization of the styrene grafted films[J]. Eur Polym J, 2005, 41(3): 547-555.
- [20] Li J Y, Matsuura A, Kakigi T, et al. Performance of membrane electrode assemblies based on proton exchange membranes prepared by pre-irradiation induced grafting[J]. J Power Sources, 2006, 161(1): 99-105.
- [21] Li J Y, Ichizuri S, Asano S, et al. Preparation of ion exchange membranes by preirradiation induced grafting of styrene/divinylbenzene into crosslinked PTFE films and successive sulfonation[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 101(6): 3587-3599.
- [22] Chen J H, Asano M, Yamaki T, et al. Preparation of sulfonated crosslinked PTFE-graft-poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing[J]. J Membr Sci, 2005, 256(1-2): 38-45.
- [23] Yamaki T, Tsukada J, Asano M, et al. Preparation

- of highly stable ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of styrene and bis(vinyl phenyl) ethane into crosslinked polytetrafluoroethylene films[J]. *J Fuel Cell Sci Tech*, 2006, 4(1): 56-64.
- [24] Nasef M M, Saidi H, Dessouki A M, et al. Radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) films I: effect of grafting conditions and properties of the grafted films[J]. *Polym Int*, 2000, 49(4): 399-406.
- [25] Nasef M M, Saidi H, Nor H M, et al. Radiation-induced grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene) films part II: properties of the grafted and sulfonated membranes[J]. *Polym Int*, 2000, 49(12): 1572-1579.
- [26] Nasef M M, Saidi H, Nor H M. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films I: effect of grafting conditions[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(2): 220-227.
- [27] Nasef M M, Saidi H, Nor H M, et al. Proton exchange membranes prepared by simultaneous radiation grafting of styrene onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films II: properties of sulfonated membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78(14): 2443-2453.
- [28] Chandler-Temple A, Wentrup-Byrne E, Whittaker A K, et al. Graft copolymerization of methoxyacrylethyl phosphate onto expanded poly(tetrafluoroethylene) facial membranes[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117(6): 3331-3339.
- [29] Chandler-Temple A, Kingshott P, Wentrup-Byrne E, et al. Surface chemistry of grafted expanded poly(tetrafluoroethylene) membranes modifies the *in vitro* proinflammatory response in macrophages[J]. *J Biomed Mater Res Part A*, 2013, 101A: 1047-1058.
- [30] Wentrup-Byrne E, Grøndahl L, Suzuki S. Methacryloxyethyl phosphate-grafted expanded polytetrafluoroethylene membranes for biomedical applications[J]. *Polym Int*, 2005, 54(12): 1581-1588.
- [31] Suzuki S, Grøndahl L, Leavesley D, et al. *In vitro* bioactivity of MOEP grafted EPTFE membranes for craniofacial applications[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(26): 5303-5312.
- [32] Ito N, Mase A, Seko N, et al. Surface treatment of poly(tetrafluoroethylene) and perfluoroethylene-propylene by radiation grafting[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45(12): 9244-9246.
- [33] 张政朴, 王志鹏, 吴强, 等. 聚四氟乙烯纤维辐照接枝制备弱酸性离子交换剂及其对Cu²⁺的吸附[J]. 高分子学报, 2004(1): 84-87.
- [34] 韩晓燕, 张政朴. 聚四氟乙烯纤维的改性及其对胆红素的吸附研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(3): 618-624.
- [35] 张毅, 赵培莉, 韩晓燕, 等. PTFE-g-GMA-PEI纤维填充微柱/ICP-OES在线预富集测定痕量Cr(VI)和Cr(III)研究[J]. 离子交换与吸附, 2011, 27(2): 160-168.
- [36] Han X Y, Zhang Z P. Preparation of grafted polytetrafluoroethylene fibers and adsorption of bilirubin[J]. *Polym Int*, 2009, 58(10): 1126-1133.
- [37] Klüpfel B, Lehmann D. Functionalization of irradiated PTFE micropowder with methacryl- or hydroxy groups for chemical coupling of PTFE with different matrix polymers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(5): 2819-2824.
- [38] 王晓兵, 吴国忠, 陈仕谋. 聚四氟乙烯微粉预辐照接枝丙烯酸的研究[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(4): 238-242.
- [39] 杨常桥, 吴国忠, 钟磊, 等. PTFE微粉预辐照接枝苯乙烯[J]. 有机氟工业, 2012(1): 1-3.
- [40] Yang C Q, Xu L, Zeng H Y, et al. Water dispersible polytetrafluoroethylene microparticles prepared by grafting of poly(acrylic acid)[J]. *Radiat Phys Chem*, 2014, 103: 103-107.
- [41] Hoffmann T, Bellmann C, Caspari A, et al. Stability of oil-based dispersions containing poly(tetrafluoroethylene) micropowder[J]. *Colloids Surface A*, 2014, 457: 297-306.
- [42] Sun H X, Zhang L, Chai H, et al. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid[J]. *Desalination*, 2006, 192(1-3): 271-279.
- [43] Cho Y K, Park D, Kim H, et al. Bioactive surface modifications on inner walls of poly-tetra-fluoro-ethylene tubes using dielectric barrier discharge[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 296: 79-85.
- [44] Zhang M C, Kang E T, Neoh K G, et al. Consecutive graft copolymerization of glycidyl methacrylate and aniline on poly(tetrafluoroethylene) films[J]. *Langmuir*, 2000, 16(24): 9666-9672.
- [45] 杜宁. 聚四氟乙烯等离子体表面改性及其引发有机单体接枝共聚[D]. 天津:天津大学, 2010.
- [46] 顾军渭, 张秋禹, 谢超, 等. 聚四氟乙烯的表面改性及粘接性能研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学)

- 版),2007,22(4):79-83.
- [47] Li C L, Tu C Y, Huang J S, et al. Surface modification and adhesion improvement of expanded poly (tetrafluoroethylene) films by plasma graft polymerization[J]. *Surf Coat Tech*, 2006, 201(1-2): 63-72.
- [48] Wu S Y, Kang E T, Neoh K G, et al. Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 186-193.
- [49] Wu S Y, Kang E T, Neoh K G, et al. Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) films by double graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper[J]. *Polymer*, 1999, 40(25): 6955-6964.
- [50] Caro J C, Lappan U, Lunkwitz K. Insertion of sulfur-containing functional groups into polytetrafluoroethylene (PTFE) by low pressure plasma treatment[J]. *Surf Coat Tech*, 1999, 116-119: 792-795.
- [51] Lin A G, Shao S, Li H Z, et al. Preparation and characterization of a new negatively charged polytetrafluoroethylene membrane for treating oilfield wastewater[J]. *J Memb Sci*, 2011, 371(1-2): 286-292.
- [52] Shi T N, Shao M L, Zhang H R, et al. Surface modification of porous poly (tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 258(4): 1474-1479.
- [53] Chuo T W, Wei T C, Chang Y, et al. Electrically driven biofouling release of a poly (tetrafluoroethylene) membrane modified with an electrically induced reversibly cross-linked polymer[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2013, 5(20): 9918-9925.
- [54] Venault A, Chang Y, Hsu H H, et al. Biofouling-resistance control of expanded poly (tetrafluoroethylene) membrane via atmospheric plasma-induced surface PEGylation[J]. *J Memb Sci*, 2013, 439: 48-57.
- [55] Sun X Q, Li D, Liu B, et al. Preparation and anti-blood coagulation property of heparin/fluorocarbon composite film using radio frequency sputtering[J]. *Surf Coat Tech*, 2007, 201(9-11): 5659-5663.
- [56] Onder S, Kazmanli K, Kok F N. Alteration of PTFE surface to increase its blood compatibility[J]. *J Biomat Sci-Polym E*, 2011, 22(11): 1443-1457.
- [57] Chang Y, Cheng T Y, Shih Y J, et al. Biofouling-resistance expanded poly (tetrafluoroethylene) membrane with a hydrogel-like layer of surface-immobilized poly (ethylene glycol) methacrylate for human plasma protein repulsions[J]. *J Memb Sci*, 2008, 323(1): 77-84.
- [58] Crombez M, Chevallier P, Gaudreault R C, et al. Improving arterial prosthesis neo-endothelialization: application of a proactive VEGF construct onto PTFE surfaces[J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (35): 7402-7409.