

聚乙烯基材反渗透膜的制备及性能研究

张翠苗¹, 杜文林^{1*}, 卢彦斌¹, 况武²

(1. 北京碧水源分离膜科技有限公司, 北京 101407;

2. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101407)

摘要: 基于底膜的结构和物化学性质对反渗透膜的性能有重要影响, 本文探究了三类亲水改性方式对聚乙烯(PE)底膜亲水改性后的反渗透膜性能的影响. 未经亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均较差, 脱盐层比较薄, 极易存在缺陷. 经过亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均得到提升, 但仍低于传统的聚砜(PSF)底膜所形成的反渗透膜. 因为 PE 底膜强疏水性和表面大孔结构, 不仅仅需要一定的亲水改性, 还需要在 PE 底膜表面形成连续的水膜液面, 才能通过界面聚合反应形成连续的、完整的、高交联度的聚酰胺脱盐层.

关键词: 聚乙烯隔膜; 亲水改性; 界面聚合反应; 反渗透膜

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0057-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.007

聚乙烯(PE)高分子是一种广泛使用的人工树脂, 因其具有良好的力学性能、热稳定性、化学稳定性、低廉的价格等特点, 已被广泛地应用在锂电池中. 目前, PE 隔膜已经实现了全面国产化, 其价格仅仅 1~3 元/m², 加之其超薄的特性, 若替代反渗透/纳滤膜生产用的无纺布和聚砜, 不仅能大幅度降低生产成本, 而且还可提高膜元件的装填密度. 研究表明底膜的结构和物化学性质对聚酰胺复合膜整体性能有重要影响^[1-2], 底膜的亲疏水性会影响水相携带量、基膜与水相溶液的相互作用、水相单体的扩散速率以及水相溶液在基膜内的铺展状态, 进而影响聚酰胺分离层的形貌结构和分离性能. PE 隔膜孔结构和亲水性与现用聚砜材料完全不同, 其表面孔径较大且成无规则形状, 并且亲水性差, 不利于聚酰胺脱盐层的形成, 不能直接用来替代无纺布/聚砜.

李巧梅通过 3 种方法(多巴胺和聚乙烯亚胺、单宁酸/3-氨丙基三乙氧基硅氧烷、单宁酸/聚乙烯亚胺)对 PE 表面进行亲水处理并成功制备了疏松聚酰胺纳滤膜和正渗透膜^[3]. 张文辉通过多酚与多胺聚合和等离子体处理对 PE 表面进行亲水改性同样制备了聚酰胺纳滤膜^[4]. 韩国 Jung-Hyun Lee 团队^[5-7]将 PE 用氧等离子体处理, 提高膜表面的亲水性, 以及水相中使用十二烷基硫酸钠(SDS)提高间苯二胺的扩散性, 制备的正渗透膜、纳滤膜和反渗透膜具有较高的水通量和盐截留率. 在 1.55 MPa, 2 000 mg/L NaCl 溶液条件下, 反渗透膜片通量最高达到 27 L/(m²·h), 氯化钠脱盐率 99.5%. 本文探究了 3 类 PE 底膜改性方式, 包括底膜整体亲水改性、表面电晕低温等离子体亲水改性、表面活性剂, 探讨了每种亲水改性方式对界面聚合过程和反渗透膜性能的影响, 并分析了每种亲水改性方式的

收稿日期: 2023-11-15; 修改稿收到日期: 2024-03-05

第一作者简介: 张翠苗(1989-), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为反渗透及纳滤膜材料开发. * 通讯作者, E-mail: bsy_duwenlin@126.com

引用本文: 张翠苗, 杜文林, 卢彦斌, 等. 聚乙烯基材反渗透膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 57-66.
Citation: Zhang C M, Du W L, Lu Y B, et al. Preparation and performance of polyethylene-based reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 57-66.

优缺点,以期得到简单的适合于 PE 基反渗透膜生产放大的制备方式。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚砜(PSF)基膜,自制;聚乙烯(PE)隔膜,孔隙率 40%~50%,厚度 16 μm ,恩捷新材料;壳聚糖(CTS)($\text{Da}=20\sim200$)、聚乙烯亚胺(PEI)($\text{Da}=600$)、聚乙烯醇(PVA)、均苯三甲酰氯(TMC,纯度 $\geq 99\%$)、间苯二胺(MPD,纯度 $\geq 99\%$)、正己烷,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;樟脑磺酸(CSA,纯度 $\geq 99\%$)、三乙胺、十二烷基硫酸钠(SDS,AR),上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠(AR)、盐酸(AR)、氢氧化钠(AR),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 PE 底膜亲水改性

首先将 PE 底膜浸泡在质量分数为 20%~50%的乙醇溶液中,将水引入 PE 底膜中,然后用纯水清洗干净,之后将 PE 底膜浸泡在一定浓度的亲水改性溶液中,之后去除膜表面多余的改性溶液,浸泡一定浓度的戊二醛溶液进行交联反应,最后在烘箱中烘干,图 1 为 PE 底膜亲水改性流程示意图。

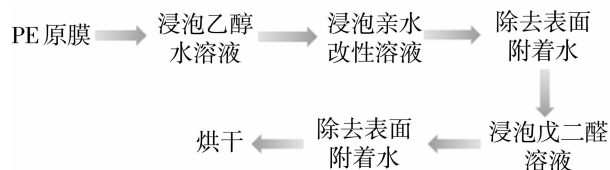


图 1 PE 底膜亲水改性流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the hydrophilic modification process of PE base film

1.3 复合反渗透膜制备

将亲水处理后的 PE 膜浸泡在水中润湿一定时间,取出用聚四氟乙烯框固定在玻璃板上,再用胶辊将 PE 膜表面的水去除,将溶解好的含有质量分数为 3%MPD 的水溶液倒入膜表面,浸润一段时间后将膜取出,用胶辊将膜表面水去除后,再将膜放入框中,将质量分数为 0.15%TMC 的正己烷溶液倒入膜表面反应一定时间后,迅速倒掉 TMC 的正己烷溶液,在烘箱中干燥 2 min,即得到 PE 基底的反渗透膜。

1.4 膜性能测试

(1) PE 底膜纯水通量测试

采用实验室定制的电影片循环测试系统,测试液纯水,温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,测试压力 0.1 MPa,膜池有效面积 43.25 cm^2 ,稳定运行 30 min 后测试膜的通量,具体公式如下:

$$J = \frac{V}{St} \quad (1)$$

式中: J 为通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为透过液体积, L ; S 为有效膜面积, m^2 ; t 为运行时间, h 。

(2) 复合反渗透膜性能测试

采用实验室定制的电影片循环测试系统,测试液为 1.5 g/L NaCl, $\text{pH}=7.5\sim 8$,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,测试压力为 1.0 MPa,膜池有效面积为 43.25 cm^2 ,稳定运行 30 min 后测试膜的通量由公式(1)得出,脱盐率公式如下:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为脱盐率,%; C_p 为透过液的含盐量,g/L; C_f 为给料液的含盐量,g/L。

1.5 膜片表征

扫描电镜(SEM, Sigma300, 德国卡尔·蔡司股份公司)观察膜的表面和断面形貌;红外光谱仪(FTIR, TENSOR27, 布鲁克光谱仪器公司)表征膜的化学结构组成;接触角(CA, ZNF-5000, 北京哈科实验仪器厂)测定膜面的亲疏水性;X 射线光电子能谱[XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司]分析膜表面的元素。

2 实验结果与讨论

2.1 PE 基底整体亲水改性

表面涂覆是基底亲水改性最简单的一种方式,但涂层与基底结合力弱容易脱落失效。本实验采用整体亲水改性方式,即将 PE 基底充满亲水改性剂后进行交联处理,来实现 PE 基底整体亲水,具体步骤见 1.2PE 基底亲水改性。常用来研究改善基底表面亲水性的物质主要有多巴胺、单宁酸、壳聚糖(CTS)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇等富含羟基、羧基、氨基官能团的物质。这些官能团可以与交联试剂反应使亲水改性物质在基底内部或表面呈三维交联结构,提高亲水改性物质的附着力延长使用寿命。

本节实验探究了壳聚糖、聚乙烯亚胺和聚乙烯醇三种常用的,具有类似亲水改性机理的有机物对 PE 基底表面性能的影响,以及亲水改性后的 PE 底

膜对界面聚合反应形成的反渗透膜性能的影响规律。

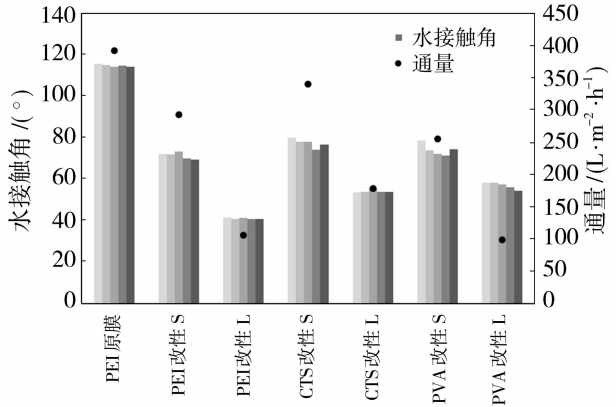
(1) 改性前后 PE 底膜亲水性

考察了 3 种亲水改性物质经过短时间交联和长时间交联对 PE 底膜亲水性的影响. 从图 2 数据可知,PE 原膜水接触角为 115°,亲水性非常差,经过亲水改性后水接触角降到 80°以下,经过长时间交联反应的膜面水接触角更低,亲水性更好. 亲水改性后的 PE 底膜虽然亲水性提升,但 PE 底膜的纯水通量降低,经过长时间亲水改性通量更低,降至 100 L/(m² · h)左右,仅为原膜纯水通量的 1/3 左右.

(2) 改性前后 PE 底膜表面形貌

从表面电镜图 3 来看,经过长时间交联亲水改性的 PE 底膜表面孔较少,被亲水改性物质所覆盖,这也是导致长时间交联亲水性 PE 底膜亲水性提升和通量下降的主要原因. 短时间交联改性的PE底

膜仍然保留着 PE 原膜的形貌,只是丝径上有非常小的类似小结节状物质生成.



S:短时间亲水改性;L:长时间亲水改性

图 2 亲水改性前后 PE 底膜接触角和通量变化
Fig. 2 Changes in water contact angle and flux of PE bottom membrane before and after hydrophilic modification

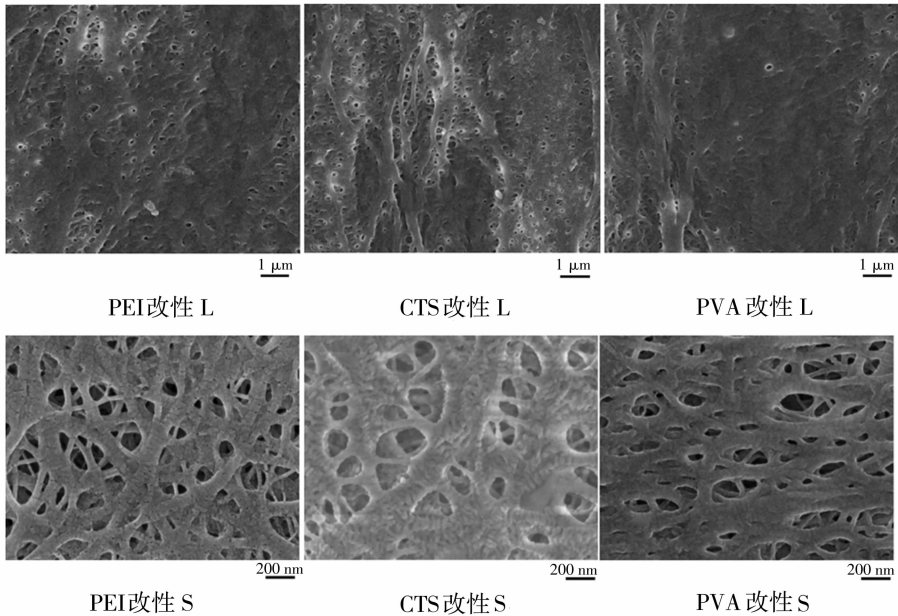


图 3 亲水改性前后 PE 底膜 SEM 图

Fig. 3 SEM image of PE bottom membrane before and after hydrophilic modification

(3) 改性前后 PE 底膜表面化学组成

PEI 亲水改性后在 1 641~1 670 cm 处有尖锐吸收峰,这是 C=N 席夫碱的吸收峰,3 365 cm⁻¹ 处吸收峰为 NH₂ 伸缩振动吸收峰. CTS 亲水改性后同样在 1 641~1 670 cm⁻¹处有吸收峰,这是 C=N 席夫碱的吸收峰,并且在 1 020~1 150 cm⁻¹出现脂肪族醚键吸收峰. PVA 亲水改性后同样在 1 020

~1 150 cm⁻¹处出现脂肪族 C—O—C 吸收峰,在 3 365 cm⁻¹处有宽的 O—H 伸缩振动吸收峰.

(4) 亲水改性后 PE 底膜对反渗透膜性能的影响

图 5 为聚砜(PSF)底膜、未改性 PE 底膜和 3 种亲水改性方式的 PE 底膜所制备的 MPD 体系的反渗透膜性能. 图 6 显示了不同底膜所形成的 MPD

体系聚酰胺脱盐层的形貌. 未经亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均非常低, 通量仅有 $2.3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 脱盐率为 42.76% . 从电镜图可以看出未经亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜膜面显示出底膜的结构形貌, 脱盐层比较薄, 仅有零星的小凸起, 较薄的脱盐层极易存在缺陷. 经过亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均得到提升, 并且长时间交联改性的 PE 底膜所形成的反渗透膜面形貌与短时间交联改性的底膜所形成的聚酰胺形貌有所不同. 长时间亲水改性的底膜所形成的聚酰胺表面球形结节状小凸起增多, 短时间亲水改性的底膜所形成的反渗透膜表面大叶片状的结构更多.

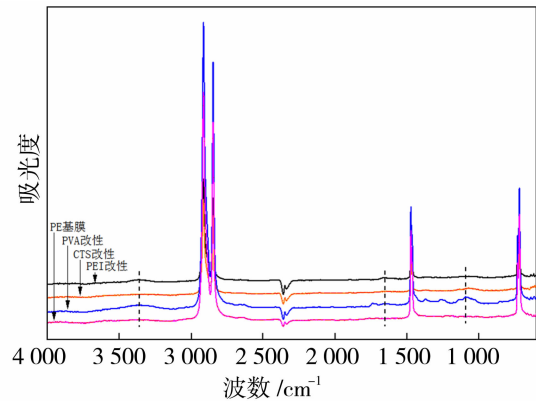


图 4 亲水改性前后 PE 底膜红外图谱

Fig. 4 FTIR image of PE bottom membrane before and after hydrophilic modification

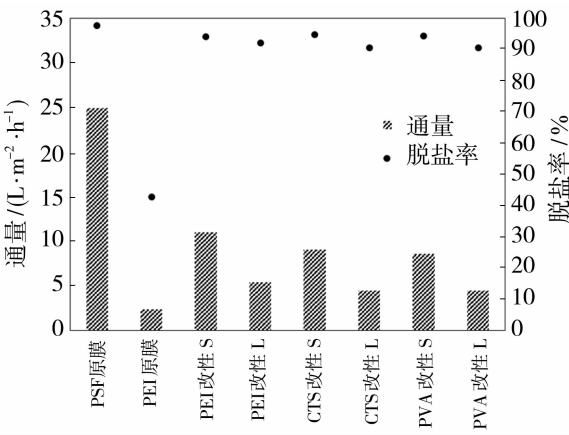


图 5 不同底膜的反渗透膜性能

Fig. 5 Properties of reverse osmosis membranes with different substrates

与传统的 PSF 底膜所形成的反渗透膜相比, PE 基反渗透膜的通量和脱盐率还是比较低, 可解释为长时间亲水改性的 PE 底膜亲水性太强, 阻碍了 MPD 的扩散导致其聚酰胺叶片不能长大^[2,8-9], 仅仅形成小球状结构, 短时间亲水改性的 PE 底膜虽然亲水性与 PSF 接近, 但 PE 底膜的表面无规则的孔结构以及较大的孔径与传统的 PSF 底膜远远不同, 很难形成连续的凸液面, 所以仅仅形成从平面上生长出来一些大叶片的结构, 而不是像 PSF 反渗透膜那种连续不断地球状/叶片状交叠结构.

图 7 为不同底膜的红外光谱图傅立叶变换红外光谱显示在 1490 cm^{-1} (苯环的 C—C 伸缩振动)、

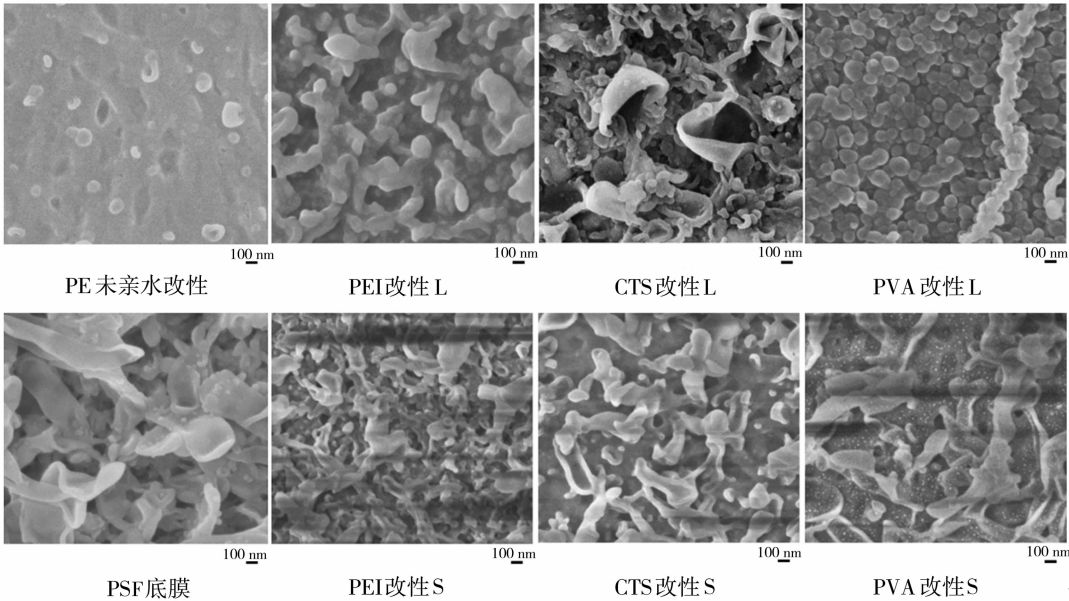


图 6 不同底膜的反渗透膜形貌

Fig. 6 Reverse osmosis membrane morphologies of different bottom films

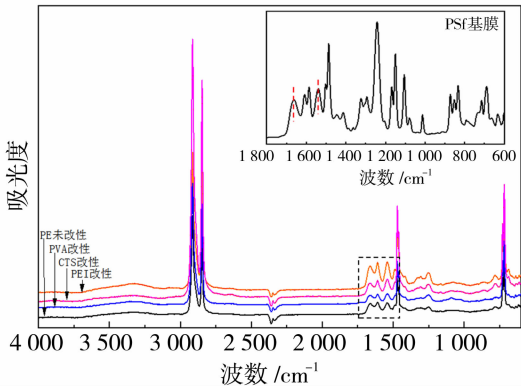


图 7 不同底膜的红外光谱图

Fig. 7 FTIR spectra of different membranes

1 542 cm^{-1} (酰胺 II, N—H 平面内弯曲)、1 611 cm^{-1} (H 键 C—O 伸展)和 1 663 cm^{-1} (酰胺 I, C=O 伸缩)处出现了峰值,PE 底膜则没有这些峰值(图 4),这进一步证实了全芳香族聚酰胺层的形成。

表 1 为复合膜表面元素组成,MPD 和 TMC 界面聚合反应的生成芳香聚酰胺分离层是由全交联部分($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$)和线性部分($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$)这两种组成.从理论上讲,全交联部分的 O/N 原子比为 1,全线性结构 O/N 原子比为 2,因此可以通过分析聚酰胺分离层的 O/N 原子比来评价其交联度的大小. O/N 原子比越接近 1,表明全交联部分所占比例越大,聚酰胺层的交联度越大;O/N 原子比越接近 2,表明线性部分所占比例越大,聚酰胺层的交联度越小.未亲水改性 PE 底膜所制备聚酰胺层交联度最小($\text{O/N}=1.76$),但亲水改性 PE 底膜所制备聚酰胺层交联度仍然低于 PSF 底膜。

表 1 复合膜表面元素组成

Table 1 Elemental surface composition of the membranes determined from XPS

膜	原子百分含量 %			原子比 (O/N)
	C	N	O	
PSF 底膜	75.43	10.48	14.09	1.34
PE 未改性	73.92	9.46	16.63	1.76
PEI 改性	75.41	9.88	14.71	1.49
CTS 改性	71.53	10.86	16.42	1.51
PVA 改性	75.50	9.54	14.95	1.57

注:改性膜为短时间改性。

(5) 涂覆均匀性对反渗透膜性能的影响

图 8 为涂覆均匀性对底膜和反渗透膜形貌影响,图 9 为涂覆均匀性对底膜接触角和反渗透膜性能的影响.由图 8 电镜图片可知,底膜涂覆不均匀导

致所形成的脱盐层形貌也发生变化,亲水性较差的方叶片结构的脱盐层未生长起来,并且膜的通量和脱盐率也非常低.底膜涂覆的均匀性对涂覆设备要求比较高,需要设计适合 PE 底膜的涂覆工艺和设备。

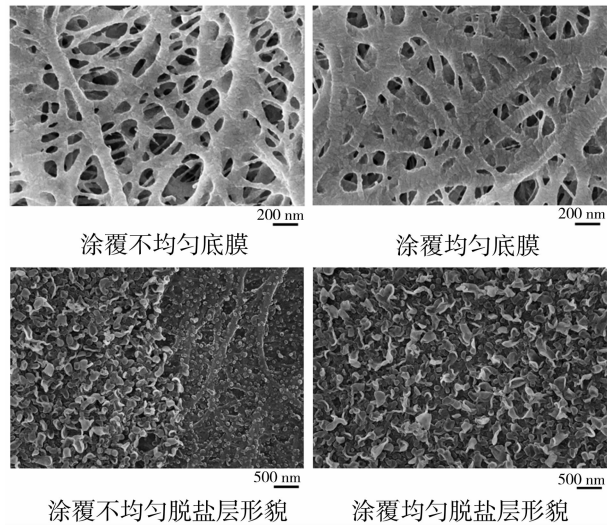
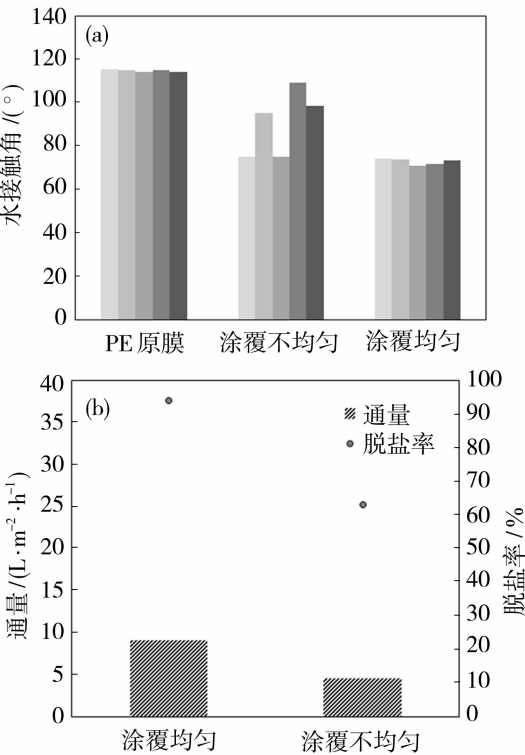


图 8 PEI 涂覆均匀性对底膜和反渗透膜形貌影响

Fig. 8 Effect of PEI coating uniformity on bottom membrane and reverse osmosis membrane morphology



(a) 底膜接触角;(b) 反渗透膜性能

图 9 PEI 涂覆均匀性对膜性能的影响

Fig. 9 Effect of PEI coating uniformity on membrane performance

(6)小结

壳聚糖、聚乙烯亚胺和聚乙烯醇 3 种亲水改性方式均可提高 PE 基底的亲水性,经过亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均得到提升,并且长时间和短时间亲水改性的 PE 底膜所形成的反渗透膜面形貌和膜片性能均有所不同. 长时间亲水改性的底膜亲水性更强,阻碍了 MPD 的扩散,所形成的聚酰胺表面球形结节状小凸起增多,通量和脱盐率均较低. 短时间亲水改性的底膜亲水性适中,所形成的反渗透膜表面大叶片状的结构更多,通量和脱盐率优于长时间亲水改性. 但 PE 底膜的表面无规则的孔结构以及较大的孔径与传统的 PSF 底膜远远不同,很难形成连续的凸液面,所以仅仅形成从平面上生长出来一些大叶片的结构,而不是像 PSF 反渗透膜那种连续不断地球状/叶片状交叠结构.

2.2 电晕低温等离子体亲水改性

(1) 改性前后 PE 底膜亲水性

采用电晕低温等离子体^[5,10-11]处理系统,通过调节电晕电流强度,系统地控制 PE 底膜的亲水性,电晕过程如图 10 所示. 图 11 接触角数据显示了 PE 底膜经过电晕处理后水接触角减小亲水性提高,并且随着电晕电流的增加亲水性增加,但电晕强度过大将导致 PE 结构的破坏,如图 12 所示. 经过电晕处理的 PE 底膜从红外图谱(图 13)上观察到了新的峰值,在 $1\,278\text{ cm}^{-1}$ (酯的 C—O 伸缩振动)、 $1\,632\text{ cm}^{-1}$ (羧酸的 C=O 振动)和 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ (羧

酸的 C=O 拉伸),这表明电晕处理后产生了含氧官能团,包括羧基和羰基,这不仅增强了 PE 底膜的亲水性,而且产生的羰基会与水相单体 MPD 发生席夫碱反应^[12],增强脱盐层与底膜的结合力.

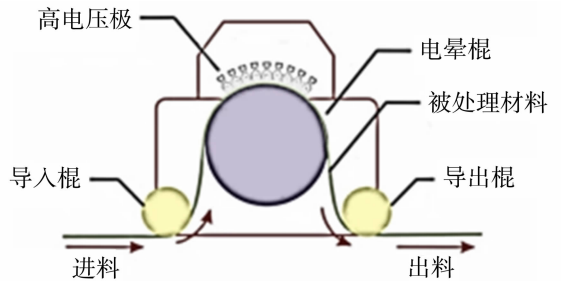


图 10 电晕低温等离子体示意图

Fig. 10 Schematic diagram of electrospray low temperature plasma

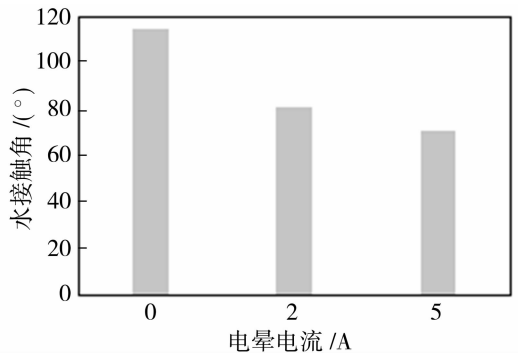


图 11 电晕处理后 PE 底膜水接触角

Fig. 11 Water contact angle of PE bottom film after corona treatment

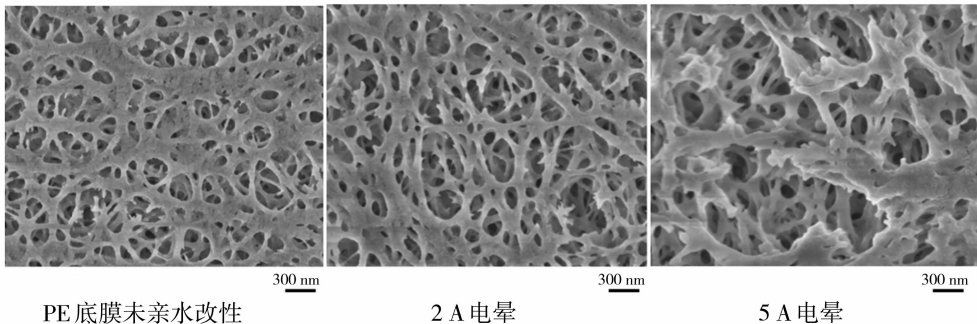


图 12 电晕前后 PE 底膜形貌

Fig. 12 Morphology of PE bottom film before and after corona

(2) 亲水改性后 PE 底膜对反渗透膜性能的影响

图 14 为 PSF 底膜、未改性 PE 底膜和两种电晕强度的 PE 底膜所制备的 MPD 体系的反渗透膜性能. 图 15 显示了不同底膜所形成的 MPD 体系聚酰胺脱盐层的形貌. 经过电晕亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜的通量和脱盐率均得到提升,但脱

盐率最高才到 68% 左右,说明脱盐层的交联程度比较低,致密性不够. 从电镜图片来看,反渗透膜表面有许多未长大的小叶结构,电晕强度高的 PE 底膜所制备的 PA 层小叶结构略少. 可能是经过电晕低温等离子体处理后虽然亲水性提高,但仍然无法均匀修饰底膜孔径,主要由于其表面无规则的大孔径

形成凹液面,将反应区拉回,在孔内形成 PA 层,加之溶液表面张力较小,很难形成连续的液面,因此无法形成均匀的、连续的 PA 层,导致 PA 层的交联度不够,通量和脱盐率均较低^[5,8-9].

不同底膜的立叶变换红外光谱(图 16)显示在 $1\,490\text{ cm}^{-1}$ (苯环的 C—C 伸缩振动)、 $1\,542\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 II, N—H 平面内弯曲)、 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ (H 键

C—O 伸缩)和 $1\,668\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 I, C=O 伸缩)处出现了峰值,而 PE 底膜上则没有这些峰值,证实了全芳香族聚酰胺层的形成. 表 2 为复合膜表面元素组成,未亲水改性 PE 底膜所制备聚酰胺层交联度最小(O/N=1.76),但 5A 电晕亲水改性 PE 底膜所制备聚酰胺层交联度略提高(O/N=1.68),但交联度仍然低于 PSF 底膜(O/N=1.34).

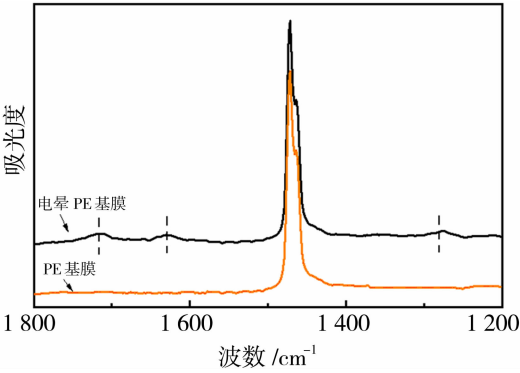


图 13 PE 底膜电晕处理后红外图谱

Fig. 13 FTIR spectra of the (electronic) corona-pretreated PE support membrane

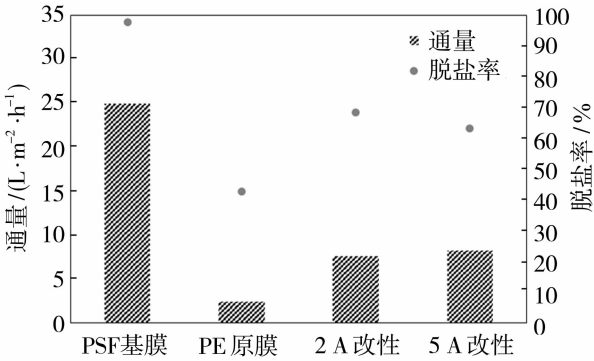


图 14 不同底膜的反渗透膜性能

Fig. 14 Reverse osmosis membrane performance with different bottom membranes

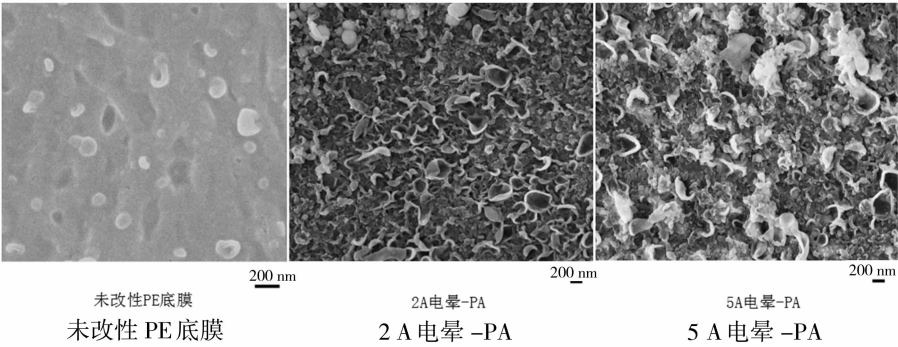


图 15 聚酰胺(PA)层形貌

Fig. 15 Polyamide (PA) layer morphology

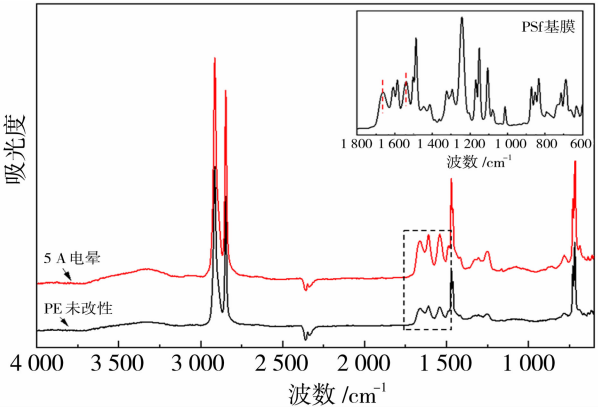


图 16 不同底膜的红外光谱图

Fig. 16 FTIR spectra of different membranes

表 2 复合膜表面元素组成

Table 2 Elemental surface composition of the membranes determined from XPS

膜	原子百分含量 %			原子比(O/N)
	C	N	O	
PSF 底膜	75.43	10.48	14.09	1.34
PE 未改性	73.92	9.46	16.63	1.76
2A 电晕	75.23	9.55	16.22	1.70
5A 电晕	74.99	9.32	15.69	1.68

(3) 小结

经过电晕亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透

膜的通量和脱盐率均得到提升,但脱盐率仅 68%左右,脱盐层的交联程度并不高,膜表面也主要为小叶结构. 虽然电晕低温等离子体处理后亲水性提高,但仍然无法均匀修饰底膜孔径,其表面无规则的大孔径易形成凹液面,将反应区拉回,在孔内形成 PA 层,加之溶液表面张力较小,很难形成连续的液面,因此无法形成均匀的、连续的 PA 层,导致 PA 层的交联度不够,通量和脱盐率均较低.

2.3 表面活性剂

表面活性剂被誉为“工业味精”,是一种具有固定的亲水亲油基团,在溶液的表面能定向排列,并能使表面张力显著下降的物质^[13]. 表面活性剂的亲水基朝向水相,亲油基朝向 PE 底膜,定向吸附排列在水/固界面之上,如图 17 所示.

图 18、图 19 分别为水相中添加表面活性剂之

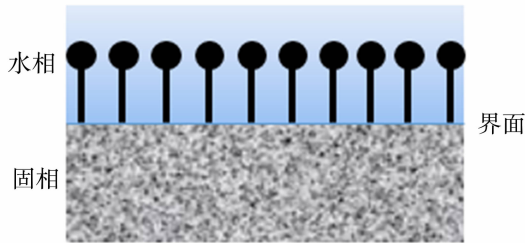
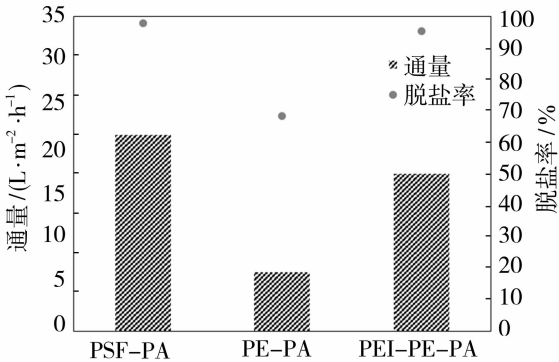


图 17 表面活性剂定向排列吸附示意图

Fig. 17 Schematic diagram of adsorption of surfactants in directional arrangement

后两种底膜(未改性和 PEI 短时亲水改性 PE 底膜,分别表示为 PE 和 PEI-PE)所制备的 MPD 体系的反渗透膜性能和表面形貌. 由图 18 数据可知,PE 底膜亲水改性和水相添加表面活性剂组合之后可使膜性能达到与聚酰胺反渗透膜性能相近的水平,从电镜图片也可以看出,聚酰胺脱盐层凸起的叶片结构明显增多,表面活性剂降低了水-有机界面张力,促进 MPD 向有机相迁移,形成更粗、更厚的 PA 层,而单纯使用水相添加表面活性剂的脱盐层叶片结构较少^[5,9]. 在膜的制备过程中也能明显的观察到未亲水改性的 PE 底膜膜面干燥较快,保湿性较差,所以很难形成连续完整的脱盐层.



A:PSF-PA;B:PE-PA;C:PEI-PE-PA

图 18 不同底膜反渗透膜性能

Fig. 18 Performance of reverse osmosis membranes with different bottom membranes

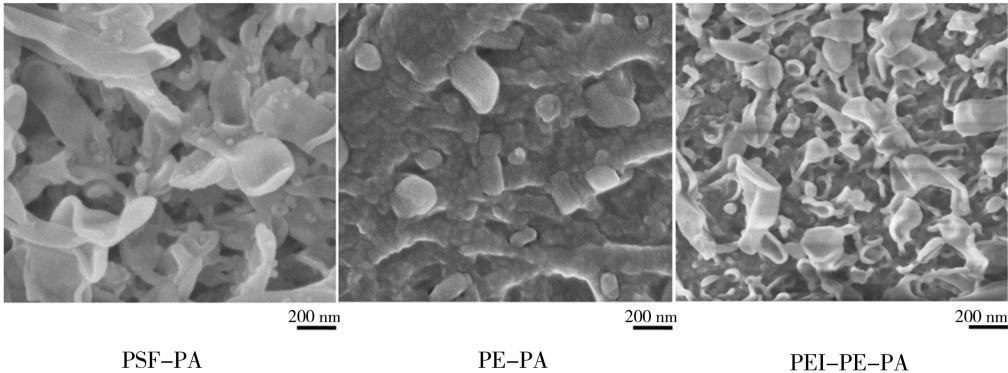


图 19 水相添加表面活性剂所制备 PA 层形貌

Fig. 19 Morphology of PA layer prepared by adding surfactant to aqueous phase

不同底膜的立叶变换红外光谱(图 20)显示在 $1\,490\text{ cm}^{-1}$ (苯环的 C—C 伸缩振动)、 $1\,542\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 II, N—H 平面内弯曲)、 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ (H 键 C—O 伸缩)和 $1\,668\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 I, C=O 伸缩)处出现了峰值,证实了全芳香族聚酰胺层的形成. 表 3

为复合膜表面元素组成,水相添加表面活性剂之后聚酰胺层的 O/N 减少,交联度提高,PE-PA 聚酰胺层 O/N 比提高至 1.6,PEI-PE-PA 聚酰胺层 O/N 比提高至 1.38 接近于 PSF 底膜聚酰胺层 O/N=1.34.

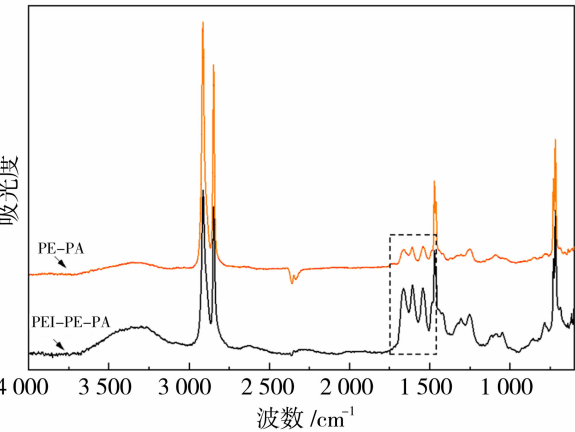


图 20 不同底膜的红外光图谱
Fig. 20 FTIR spectra of different membranes

表 3 复合膜表面元素组成

Table 3 Elemental surface composition of the membranes determined from XPS

膜	原子百分含量/%			原子比(O/N)
	C	N	O	
PSF 底膜	75.43	10.48	14.09	1.34
PE-PA	75.53	9.40	15.07	1.60
PEI-PE-PA	75.49	10.30	14.21	1.38

3 结论

1) 未经亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均较差,膜面形貌显示出底膜的相似结构,脱盐层比较薄,仅有零星的小凸起,较薄的脱盐层极易存在缺陷。

2) 经过亲水改性的 PE 底膜所制备的反渗透膜通量和脱盐率均得到提升,但与传统的 PSF 底膜所形成的反渗透膜相比,PE 基反渗透膜的通量和脱盐率还是比较低。分析原因:① 整体亲水改性基底为大孔径亲水结构,阻碍 MPD 扩散,导致 PA 层不能生长;②电晕低温等离子体处理后亲水性与 PSF 接近,但 PE 底膜的表面无规则的孔结构以及较大的孔径,很难形成连续的液面;③仅仅水相使用表面活性剂,PE 底膜未亲水改性,膜面干燥较快,保湿性较差,所以很难形成连续完整的脱盐层。

3) PEI 交联亲水改性和水相添加表面活性剂组合之后,可使膜性能达到与聚砜基反渗透膜性能相近的水平,聚酰胺脱盐层形貌叶片结构明显增多。亲水性提高的同时又借助了表面活性剂降低表面张力的特性,在水油相界面能够形成完整连续的液面,

有助于提高界面聚合反应程度和脱盐层的完整性。

参考文献:

[1] 衣 刚, 陈亦力, 李锁定, 等. 基膜对纳滤与反渗透复合膜的影响[J]. 水处理技术, 2022, 48(12): 1—5.

[2] Ghosh A K, Hoek E M V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes [J]. J Membr Sci, 2009, 336: 140—148.

[3] 李巧梅. PE 基聚酰胺复合膜的结构调控及其分子分离性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.

[4] 张文辉. 聚乙烯基聚酰胺复合纳滤膜的结构调控及分离性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2022.

[5] Park S, Kwon S J, Shin M G, *et al.* Polyethylene-supported high performance reverse osmosis membranes with enhanced mechanical and chemical durability[J]. Desalination, 2018, 436: 28—38.

[6] Park S H, Kim Y J, Kwon S J, *et al.* Polyethylene battery separator as a porous support for thin film composite organic solvent nanofiltration membranes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(50): 44050—44058.

[7] Kwon S J, Park S, Park M S, *et al.* Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators[J]. J Membr Sci, 2017, 544: 213—220.

[8] Park S J, Choi W, Nam S E, *et al.* Fabrication of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes via support-free interfacial polymerization[J]. J Membr Sci, 2017, 526: 52—59.

[9] Klayson C, Hermans S, Gahlaut A, *et al.* Polyamide/polyacrylonitrile (PA/PAN) thin film composite osmosis membranes: Film optimization, characterization and performance evaluation[J]. J Membr Sci, 2013, 445: 25—33.

[10] Kim H I, Kim S S. Plasma treatment of polypropylene and polysulfone supports for thin film composite reverse osmosis membrane[J]. J Membr Sci, 2006, 286: 193—201.

[11] Kwon S J, Park S H, Park M S, *et al.* Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators[J]. J Membr Sci, 2017, 544: 213—220.

[12] 汪秋安, 史 玲. 高等有机化学[M]// 北京: 化学工业出版社. 2022: 101.

[13] 郑 忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]// 广州: 华南理工大学出版社, 1995: 24.

Preparation and performance of polyethylene-based reverse osmosis membrane

ZHANG Cuimiao¹, DU Wenlin¹, LU Yanbing¹, KUANG Wu²

(1. Beijing Originwater Separation Membrane Technology Co., Ltd, Beijing 101407, China;

2. Beijing Originwater Membrane Technology Co., Ltd, Beijing 101407, China)

Abstract: The structure and chemical properties of the bottom membrane have an important effect on the performance of reverse osmosis membrane. In this paper, the effect of three kinds of hydrophilic modification methods on the performance of reverse osmosis membrane after hydrophilic modification of PE bottom membrane was investigated. The flux and desalting rate of reverse osmosis membrane prepared by PE substrate without hydrophilic modification are poor, and the desalting layer is relatively thin, which is easy to have defects. The flux and desalting rate of the reverse osmosis membrane prepared by the hydrophilic modified PE bottom membrane were improved, but they were still lower than that of the traditional PSF bottom membrane. Due to the strong hydrophobicity of the PE bottom film and the large pore structure on the surface, not only a certain hydrophilic modification is required, but also the formation of a continuous water film liquid surface on the surface of the PE bottom film to form a continuous, complete and highly crosslinked polyamide desalination layer through the interfacial polymerization reaction.

Key words: polyethylene diaphragm; hydrophilic modification; interfacial polymerization reaction; reverse osmosis membrane

中国科大在碱性膜开发方面取得新进展

近日,中国科学技术大学徐铜文教授/葛晓琳教授等在碱性膜(阴离子交换膜)方面取得新突破,他们设计制备了一种新型螺环支化聚合物,成功在材料中构建了丰富且高度连通的亚纳米级微孔离子通道,通过“胶体法”制备的膜在液流电池应用中表现出优异性能且能够在 400 mA/cm² 的高电流密度下实现快速充放电.研究成果以“High-performance spiro-branched polymeric membranes for sustainability applications”为题发表在国际著名期刊 Nature Sustainability 上(Nat. Sustain. 2024, <https://doi.org/10.1038/s41893-024-01364-0>).

碱性膜在化工分离、二氧化碳转化、电合成氨、电解水制氢、能量转换和存储方面有广泛的应用.然而仅依靠传统的微相分离调控方法难以对离子通道的构建进行精确控制,导致电导率、选择性和稳定性之间的权衡问题.近年来大量的研究表明,通过改变聚合物骨架的刚性和拓扑结构,可以对高分子链间的自由体积进行调控,进而在膜中构建具有明确尺寸的微孔离子传输通道.

在团队的前期研究中,他们通过调控聚合物骨架中两种异构体单元(间三苯基和三苯基)的比例,成功设计了一种具有良好连通性和均匀分布的超微孔的碱性膜(Nat. Commun. 2023, 14, 2732),该款膜已成功实现规模化制备,在电解水制氢、二氧化碳转化、电合成氨等领域表现出优异的性能.为了进一步提高膜中的自由体积含量和微孔通道连通性,本工作基于高稳定性的聚(芳基哌啶)聚合物,通过具有立体扭曲结构的螺环支化节点调节分子链的拓扑结构和伸展方向,设计了一种螺环支化聚合物并通过“胶体法”成功制备成大面积碱性膜.该策略结合了螺环、支链和全碳主链聚合物的结构优势,实现了材料刚性和柔性的平衡.研究表明,该材料形成了一种半柔性 3D 疏松堆积网络结构,该结构能够显著提升聚合物中的自由体积含量,并形成高度连通的亚纳米级微孔离子通道.与传统线性结构聚合物膜相比,螺环支化聚合物膜能够有效降低内部离子的解离和传输能垒,表现出超高的阴离子电导率(30 °C 时 Cl⁻ 电导率超过 60 mS/cm, 80 °C 时可达 120 mS/cm).基于这些膜的中性水系有机液流电池表现出远超以往报道的功率密度和能量效率,并可在 400 mA/cm² 的高电流密度下实现快速充放电.此外,该膜在全钒液流电池中也表现出了优异的性能和化学稳定性.这项工作为膜材料的设计提供了新的思路,可能为各种能源和环境挑战提供新的解决方案.

中国科学技术大学张华清博士为该文章的第一作者,葛晓琳教授和徐铜文教授为共同通讯作者.该研究工作得到国家自然科学基金、国家重点研发计划项目等专项经费的资助.

文章链接:<https://www.nature.com/articles/s41893-024-01364-0>

(中国科学技术大学官网)