

# 中间层构建及其反渗透复合膜性能的探讨

李文远<sup>1</sup>, 吕晓龙<sup>1,2\*</sup>, 任凯<sup>1</sup>, 谷杰<sup>1</sup>, 张慧莹<sup>1</sup>

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 材料科学与工程学院,

生物化工研究所, 天津工业大学, 天津 300387;

2. 膜材料与膜应用国家重点实验室, 天津膜天膜科技股份有限公司, 天津 300457)

**摘要:** 自制了聚氯乙烯(PVC)超滤基膜,通过多元胺(二乙烯三胺-DETA和哌嗪-PIP)和多元酸(衣康酸-IA、马来酸酐-MAH和柠檬酸-CA)反应形成了基膜表面中间层,采用间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)界面聚合(IP)制备了反渗透(RO)复合膜,讨论了多元胺/多元酸种类(DETA/CA, DETA/MAH, DETA/IA, PIP/IA)、反应次数等对中间层性能和RO膜性能的影响。结果表明,当50℃时,利用3 mol/L二乙烯三胺和0.5 mol/L衣康酸在基膜表面反应4次的中间层所制备的RO复合膜,在2.0 MPa压力下对质量浓度1 800 mg/L的氯化钠水溶液脱盐率为97.58%,其水通量为34.8 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),与空白对照RO膜相比水通量提升41.3%,因此,这种中间层构建的方法为高通量RO复合膜的制备提供了理论依据。

**关键词:** 反渗透膜; 界面聚合; 膜通量; 中间层

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)05-0150-06

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.05.018

反渗透是目前最重要的膜技术之一,在废水处理、超纯水制备、海水淡化等方面得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。开发具有高通量和脱盐率的反渗透膜具有重要意义<sup>[2]</sup>。现有的聚酰胺薄膜反渗透复合膜仍存在水通量与脱盐率之间的trade-off效应,难以保持较高脱盐率的同时提高水通量性能。因此,如何提高反渗透膜水通量仍然是目前的研究方向。

Wang等<sup>[3]</sup>通过共沉积的方法在聚醚砜基膜表面成功制备出纤维素纳米晶中间层,其厚度约为100 nm,通过引入纤维素纳米晶中间层,有效地提高了基膜表面的亲水性,降低了表面粗糙度。Karan等<sup>[4]</sup>在聚砜基膜表面成功制备出单宁酸-铁离子络合中间层,并通过石英晶体微天平验证了中间层对

胺单体的吸附量比空白对照基膜高。该方法可以有效地降低胺单体的扩散速率,从而影响界面聚合的反应速率,相比于空白对照膜的水通量提高1个数量级。Wang等<sup>[5]</sup>利用亚硝酸钠与聚乙烯亚胺的相互作用,成功将亚硝酸钠-聚乙烯亚胺共沉积在聚砜基膜表面,并采用界面聚合工艺制备获得厚度适宜的聚酰胺分离层。聚乙烯亚胺具有丰富的-NH<sub>2</sub>基团,这使得复合膜的Zeta电位得到了显著提升。对处理二价阳离子具有极高的截留率(95.4%),并且与空白对照膜相比,其水通量性能提升了约2.6倍。

Zhao等<sup>[6]</sup>在复合膜中采用多壁碳纳米管与石墨烯材料制备中间层结构,中间层可以调控聚酰胺

收稿日期: 2023-10-16; 修改稿收到日期: 2024-06-20

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3810500)

第一作者简介: 李文远(1998-),男,天津市人,硕士生,研究方向为分离膜制备与应用。\* 通讯作者, E-mail: 13920286131@163.com

引用本文: 李文远,吕晓龙,任凯,等. 中间层构建及其反渗透复合膜性能的探讨[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 150-155.

Citation: Li W Y, Lyu X L, Ren K, et al. Discussion on the construction of intermediate layer and the properties of reverse osmosis composite membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(5): 150-155.

横向生长,避免在界面聚合过程中聚酰胺向基膜大孔内渗透,从而形成了超薄且厚度均匀的聚酰胺分离层。研究者们通过引入中间层有效地增加界面处胺单体浓度,降低胺的扩散速率,避免聚酰胺侵入基孔,有利于形成超薄且致密的分离层结构,进而提高反渗透复合膜水通量<sup>[7]</sup>。

赵岩雨等<sup>[8]</sup>引入中间层提高反渗透膜纯水通量的研究中,重点是通过调控中间层增加界面聚合反应中胺单体浓度、降低胺的扩散速率等来形成超薄分离层,以减小分离层的传质阻力,进而提高膜的纯水通量。

本课题组<sup>[9]</sup>前期研究结果表明,制备具有表面致密层多孔支撑层的中空纤维,具有良好的气密性。因此,超滤基膜的表面开孔情况就会严重影响其复合膜水通量的大小。

针对上述反渗透复合膜的分离层对应基膜无孔的位置不能透水的问题,本研究提出通过引入中间层来增加横向传质通道数量,期望在不影响脱盐率的同时发挥分离层的透水功效进而提高复合膜的水通量。选用二乙烯三胺、哌嗪作为多元胺单体与柠檬酸、马来酸酐、衣康酸进行交联反应制备中间层,并且为方便进行接枝反应,选择具有 C—Cl 键的聚氯乙烯作为基膜材料,研究不同单体所形成的中间层疏密性对反渗透复合膜水通量性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

聚氯乙烯(PVC)、聚乙二醇(PEG,相对分子质量为 800、2 000 和 6 000,化学纯)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,质量分数>97.0%)、二乙烯三胺(DETA,质量分数 99.0%)、哌嗪(PIP,质量分数>99.0%)、衣康酸(IA,质量分数>99.0%)、马来酸酐(MAH,质量分数>99.0%)、柠檬酸(CA,质量分数>99.0%)、氯化钠(质量分数 99.5%)、间苯二胺(MPD,质量分数 99.0%)、均苯三甲酰胺(TMC,质量分数>99.0%)、正己烷(质量分数>98.0%)1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐(EDC,质量分数>95.0%)、N-羟基琥珀酰亚胺(NHS,质量分数 98.0%)均购于阿拉丁试剂公司。

### 1.2 聚氯乙烯基反渗透复合膜制备

#### 1.2.1 聚氯乙烯基膜制备

将一定量的 DMAc、PVC 树脂和 PEG6000 加入溶解釜中,60℃油浴锅搅拌 8 h,脱泡后,将铸膜

液在贴合无纺布的玻璃板上刮膜。随后,将贴合无纺布的玻璃板缓慢放入去离子水中静置,最后将制好的 PVC 基膜放置在去离子水中保存备用。

#### 1.2.2 中间层制备

将 PVC 超滤基膜在多元胺溶液中浸泡反应,亲水辊去除膜表面多余液体,然后将超滤基膜在多元酸溶液中浸泡,其中反应催化剂比例按 IA:EDC:NHS=1:3:1<sup>[10]</sup>使超滤基膜表面多元胺与多元酸反应后,再用亲水辊去除表面多余液体,之后再重复一遍浸泡多元胺步骤。重复上述步骤可制备出不同厚度的中间层。

#### 1.2.3 反渗透复合膜的分离层制备

将 PVC 基膜剪裁成 25 cm×25 cm 正方形膜片,固定在玻璃板上,用去离子水清洗膜表面数遍后,去除膜表面的去离子水,随后依次浸渍 MPD 水溶液、TMC 水溶液、均苯三甲酰氯有机溶液,制备反渗透复合膜分离层。

### 1.3 膜的表征

#### 1.3.1 膜表面化学结构测试

采用 FTIR(TENSOR37,德国 Bruker 公司)测试膜表面的化学组成。用于测试的样品测试前用去离子水进行浸泡和清洗并真空烘干,以避免吸附的多元胺、多元酸对测试结果产生干扰。

#### 1.3.2 聚乙二醇截留率测试

使用实验室自制超滤装置测试 PEG 截留率,用于测试的样品测试前用去离子水进行浸泡和清洗,并裁剪成 8 cm×8 cm 的 3 个待测样品,同时进行测试。选择相对分子质量分别为 800、2 000 和 6 000 的 PEG,测试结束后,待系统稳定后运行 10 min 收集滤过液和进料液,并稀释一定倍数后使用紫外可见分光光度计[UV-2102PC,尤尼柯(上海)仪器有限公司]测量分光光度值。分光光度计的吸光度范围为 0.2~0.8,光谱带宽为 2 nm,实验过程中,将待测溶液进行紫外检测操作,采用去离子水作为空白对照实验组,用于参比溶液。

#### 1.3.3 纯水通量和脱盐率测试

纯水通量:渗透测试之前,采用 2.0 MPa 的压力,使 TFC 膜压实 20 min,直到水通量稳定。然后,在 2.0 MPa 的压力下进行了纯水通量的测量。在给定的时间内,收集渗透水并称重,利用式(1)计算纯水通量<sup>[11]</sup>,每种样品测试 3 次得到算术平均值。

$$J = \frac{m}{At} \quad (1)$$

式中: $J$  为纯水通量,  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $m$  为渗透水质量,  $\text{kg}$ ;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为收集渗透水所需时间,  $\text{h}$ .

脱盐率:  $2.0 \text{ MPa}$  压力下, 质量浓度为  $1\ 800 \text{ mg/L}$  的  $\text{NaCl}$  溶液, 利用式(2)计算反渗透膜脱盐率<sup>[12]</sup>, 每种样品测试 3 次得到算术平均值.

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: $R$  为脱盐率, %;  $C_0$  为料液中  $\text{NaCl}$  的质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $C_1$  为渗透液中  $\text{NaCl}$  的质量浓度,  $\text{mg/L}$ .

2 结果与讨论

2.1 中间层的化学结构分析

为确定多元胺与多元酸是否在超滤基膜表面反应形成中间层结构, 采用 ATR-FTIR 分别对二乙烯三胺与柠檬酸、马来酸酐、衣康酸, 哌嗪与衣康酸共 4 种制备的中间层及聚氯乙烯空白对照基膜进行表面化学结构表征. 图 1 分别给出了二乙烯三胺与柠檬酸、马来酸酐、衣康酸 3 种酸反应所形成中间层及空白对照膜表面结构的 FTIR 全谱图.

相比空白对照膜, 由于中间层的制备首先在超滤基膜表面浸渍大量多元胺单体, 因此, 形成中间层结构的超滤基膜应具有大量  $\text{N-H}$  基团. 其次, 中间层结构是多元胺与多元酸相互反应所形成, 因此, 红外光谱分析图中应出现酰胺中的  $\text{C=O}$  吸收峰. 若红外光谱图中同时出现  $\text{C=O}$ 、 $\text{N-H}$  吸收峰, 则

证明多元胺与多元酸在  $\text{PVC}$  超滤基膜上成功构建中间层结构. 以下将对不同单体形成的中间层结构分类系统讨论. 如图 1 所示, 在位于  $1\ 663 \text{ cm}^{-1}$  处酰胺 I 中的  $\text{C=O}$  基团均出现了特征吸收峰, 证明其二乙烯三胺与多元酸在聚氯乙烯基膜上接枝反应成功. 并且位于  $1\ 543 \text{ cm}^{-1}$  处出现酰胺 II 的  $\text{N-H}$  基团的特征吸收峰, 进一步证明二乙烯三胺与多元酸相互反应并形成了具有一定尺寸的大分子网络结构.

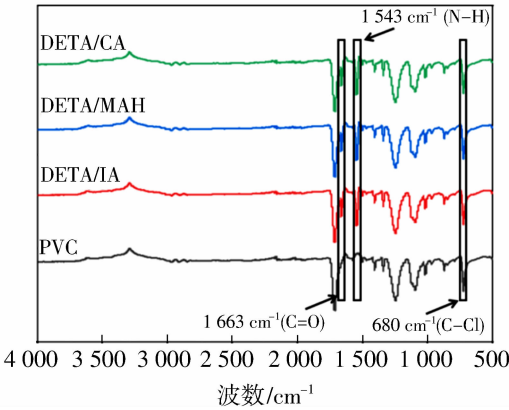


图 1 二乙烯三胺与多元酸制备的中间层及聚氯乙烯基膜的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of diethylenetriamine and polyacid prepared intermediate layer and polyvinyl chloride based film

图 2 分别给出了二乙烯三胺与衣康酸、柠檬酸、马来酸酐, 哌嗪与衣康酸所形成中间层的反应机理.

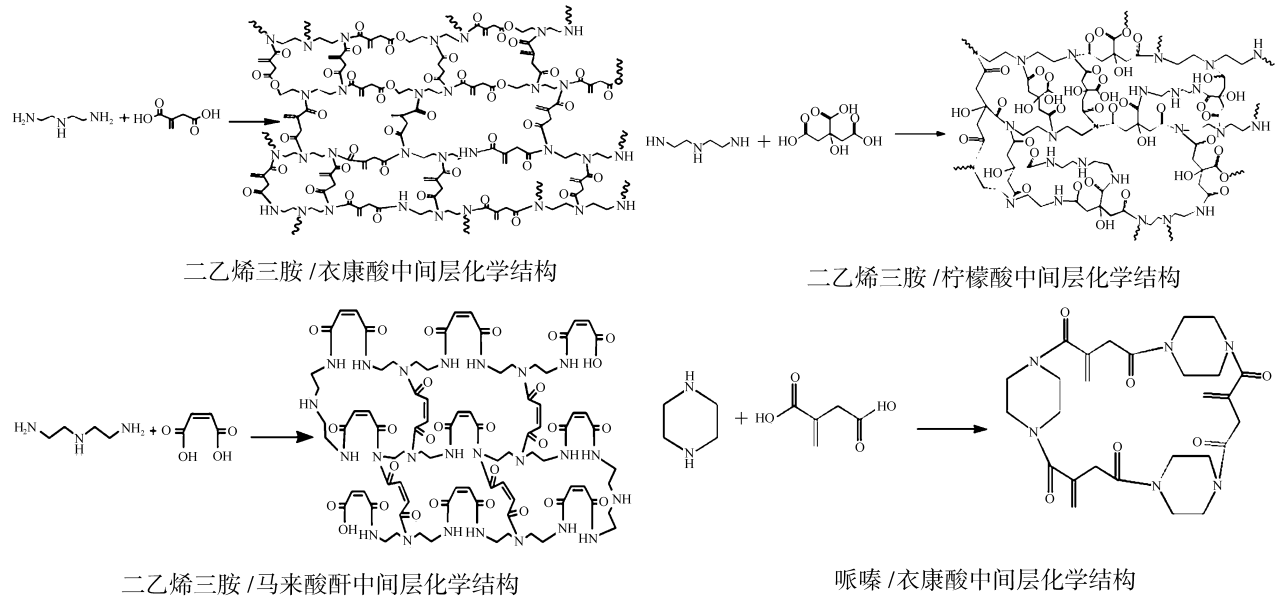


图 2 反应机理图

Fig. 2 Reaction mechanism diagram

图 3 分别给出了二乙烯三胺、哌嗪与衣康酸形成中间层及空白对照膜的 FTIR 全谱图。

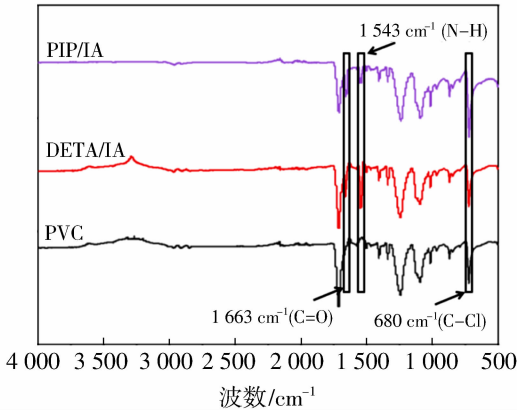


图 3 哌嗪、二乙烯三胺与衣康酸制备的中间层及聚氯乙烯基膜的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of piperazine, diethylenetriamine and itaconic acid prepared interlayer and polyvinyl chloride based film

如图 3 所示,在  $1\,663\text{ cm}^{-1}$  处两种中间层结构表面均出现了酰胺 I 的  $\text{C}=\text{O}$  基团的特征吸收峰,表明二乙烯三胺、哌嗪与衣康酸在 PVC 超滤基膜上形成了中间层结构.并在  $1\,543\text{ cm}^{-1}$  处出现酰胺 II 的  $\text{N}-\text{H}$  基团的特征吸收峰,表明哌嗪在 PVC 基膜表面接枝成功,进而可以与衣康酸形成中间层结构。

综上所述,采用二乙烯三胺与哌嗪作为多元胺单体、柠檬酸、马来酸酐、衣康酸作为多元酸单体可以实现 PVC 超滤基膜上形成中间层结构。

2.2 中间层截留性能

为表征不同单体组合对中间层结构疏密性的影响,本研究采用中间层对 PEG 的截留率来表征其结构的疏密程度.图 4 分别给出了二乙烯三胺、哌嗪与衣康酸在 PVC 基膜上接枝反应制备的中间层结构分别对 PEG800、PEG2000 和 PEG6000 的截留率的数据。

由图 4 可知,两种结构不同的中间层对 PEG800 的截留率相差不大,未明显区分两种中间层结构疏密性差别.采用 PEG2000、PEG6000 时,两种不同分子结构的多元胺与衣康酸所制备的中间层表现出明显的截留率差距,表明 PEG2000、PEG6000 可以用来表征本研究所形成的中间层结构疏密性.尤其当采用 PEG6000 时两种中间层结构都表现出相对较高的截留率且有一定差距,因此,在后续探讨不同制备条件形成的中间层疏密性时,选

择测试 PEG6000 的截留率来表征不同中间层结构的疏密性会更加显著。

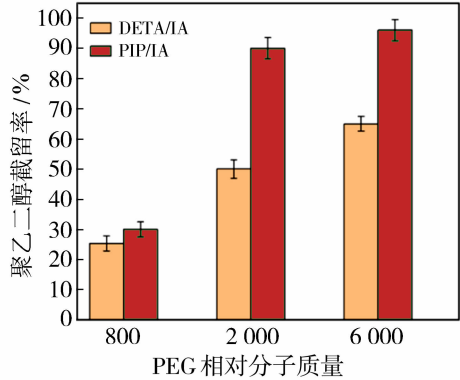


图 4 中间层结构的疏密性

Fig. 4 The density of the intermediate layer structure

2.3 形成中间层的反应次数对反渗透复合膜水通量性能的影响

使用 PVC 作为基膜材料,二乙烯三胺与衣康酸作为制备中间层单体,质量分数 2% 间苯二胺水溶液与质量分数 0.15% 均苯三甲酰氯正己烷溶液作为两种反应溶液,制备不同中间层数的反渗透复合膜.所制备的复合膜与空白对照膜的水通量与脱盐率性能测试结果如图 5 所示。

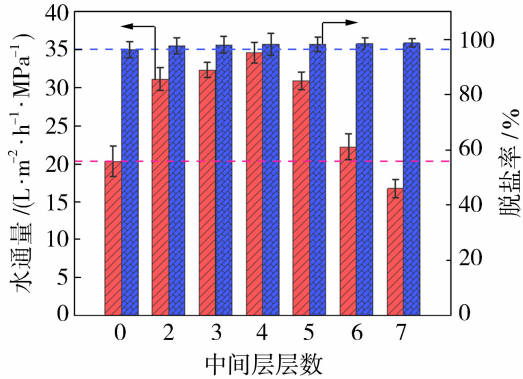


图 5 不同中间层厚度制备的反渗透复合膜的分离性能

Fig. 5 Separation performance of reverse osmosis composite membranes prepared with different interlayer thicknesses

图 5 测试结果显示,当反渗透复合膜从无中间层逐渐增加至 4 层过程中,复合膜水通量性能呈上升趋势.当厚度达到 4 层时,反渗透复合膜水通量达到最高值为  $34.6\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ .在相同的中间层的疏密情况下,对分离层的形成影响是相同的<sup>[13]</sup>,这里只是改变中间层的厚度,但透水性显著增加,说明在基膜上构建中间层的方法不仅能提供常规中间层所具有的纵向传质水通道,还存在横向



传质水通道,因此膜的纯水通量得到增加.但随中间层层数的继续增加,复合膜水通量呈现降低趋势,其主要原因是过厚的中间层对水相传质过程增加了额外的阻力,最终导致了复合膜水通量下降.结果显示,当中间层厚度为 4 层时,反渗透复合膜表现出较好的水通量性能.

2.4 不同中间层对反渗透复合膜分离性能的影响

采用哌嗪与衣康酸,二乙烯三胺与衣康酸、马来酸酐、柠檬酸构建的中间层制备的反渗透复合膜的水通量与脱盐率性能测试结果,如图 6 所示.

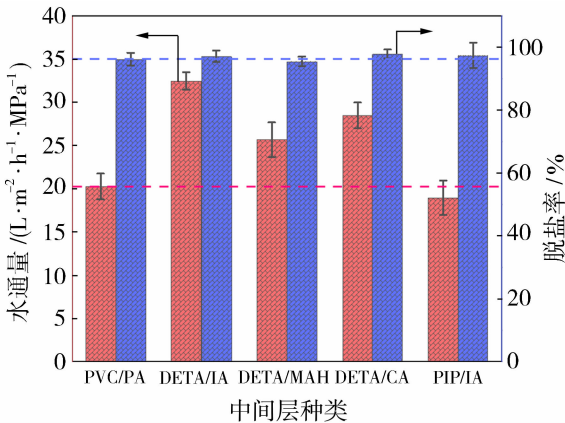


图 6 不同中间层制备的反渗透复合膜的分离性能

Fig. 6 Separation performance of reverse osmosis composite membranes prepared with different intermediate layers

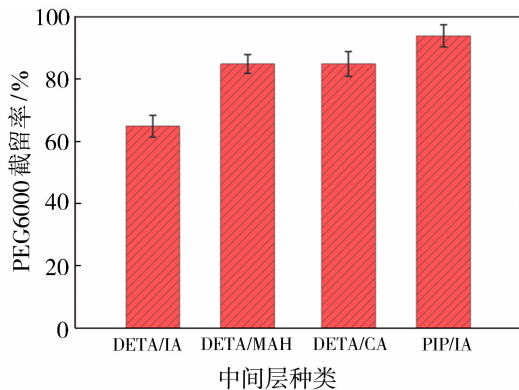


图 7 单体结构对中间层疏密性的影响

Fig. 7 Influence of monomer structure on the density of intermediate layer

由图 7 可知,二乙烯三胺与衣康酸、马来酸酐、柠檬酸所形成的中间层对 PEG6000 的截留率分别约为 65%、85%、85%,显然相比二乙烯三胺与衣康酸所形成的网格尺寸,采用柠檬酸、马来酸酐作为单体的网格尺寸会相对较小,导致中间层结构的致密

性增加,加大了水相传质阻力,从而造成其水通量略低的结果.图 6 结果显示,二乙烯三胺与柠檬酸、马来酸酐形成中间层结构制备的反渗透复合膜水通量分别是 28、26 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),由于其较致密的结构,会增加水相运输阻力,与中间层提供的横向传质水通道相互抗衡,最终两者所产生的对立效果对反渗透膜总体水通量性能提升并不显著.采用二乙烯三胺与衣康酸作为制备中间层的单体所形成的反渗透复合膜,其水通量为 30.5 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),脱盐率为 97.92%,相较于空白对照膜水通量性能有所提升.表明具有适宜的中间层疏密性结构对反渗透复合膜水通量性能会有正向的影响.如图 7 所示,通过结合哌嗪与衣康酸所形成的中间层结构对 PEG6000 截留率约为 94%,可分析得出,因哌嗪与衣康酸反应形成的网格尺寸较小,导致中间层结构过于致密,造成水相传质阻力的增加,进而使反渗透复合膜的水通量性能下降.

通过上述讨论,选择中间层疏密性适中且反渗透复合膜水通量性能较好的二乙烯三胺与衣康酸单体作为制备中间层的反应单体.

3 结论

自制了 PVC 超滤基膜,通过多元胺和多元酸反应形成了基膜表面中间层,采用间苯二胺和均苯三甲酰氯界面聚合制备了反渗透复合膜,讨论了多元胺/多元酸种类,二乙烯三胺与衣康酸反应次数对中间层性能和 RO 膜性能的影响.

实验结果表明,多元胺与多元酸反应在 PVC 超滤基膜表面形成了具有一定疏密结构的中间层,并且反应单体种类、厚度对中间层疏密程度都存在不同程度影响,当中间层疏密程度过高时,其较致密的结构会增加水相运输阻力,与中间层提供的横向传质水通道相互抗衡,最终两者所产生的对立效果对反渗透膜总体水通量性能提升并不显著.当 50℃ 时,使用 3 mol/L 二乙烯三胺和 0.5 mol/L 衣康酸在基膜表面反应 4 次的中间层所制备的 RO 复合膜,在 2.0 MPa 压力下对质量浓度为 1 800 mg/L 的氯化钠水溶液脱盐率为 97.58%,其水通量为 34.8 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),与空白对照 RO 膜相比水通量提升 41.3%.

参考文献:

[1] 吕晓龙,杜启云.新型反渗透复合膜[J].水处理技术,

- 1989(5):16—21.
- [2] 吕晓龙,武春瑞,张 昊,等. NIPS法聚偏氟乙烯超滤膜的制备与应用[J]. 中国工程科学,2014,16(12):35—45.
- [3] Wang J J, Yang H C, Wu M B, *et al.* Correction: Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance[J]. J Mater Chem A,2018,5:16289—16295.
- [4] Karan S, Jiang Z, Livingston A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation[J]. Science, 2015, 348(6241):1347—1351.
- [5] Wang M, Dong W, Guo Y, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes mediated by a facile polyethyleneimine—Noria interlayer deposition strategy[J]. Desalination, 2021,513:114836.
- [6] Zhao W, Liu H, Liu Y, *et al.* Thin-film nanocomposite forward-osmosis membranes on hydrophilic microfiltration support with an intermediate layer of graphene oxide and multiwall carbon nanotube[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(40):34464—34474.
- [7] 王晨霞,杨 庆,陈 欣,等. 芳香聚酰胺反渗透复合膜界面聚合影响因素分析[J]. 应用化工,2021,50(4):1056—1059.
- [8] 赵岩雨,张 瑜,宋向菊,等. 中间层调控聚酰胺复合膜的研究进展[J]. 膜科学与技术,2021,41(6):226—235.
- [9] 刘治宇. 套管式气隙膜蒸馏组件设计与实验研究[D]. 天津:天津工业大学,2018.
- [10] Ma R H, Lu X L, Wu C R, *et al.* Performance design of a highly anti-fouling porous membrane with dual pH-responsiveness [J]. J Membr Sci, 2022, 660:120886.
- [11] 谢颂京. 复合反渗透膜的制备研究[D]. 天津:天津工业大学,2017.
- [12] 张文才. 高效聚酰胺复合反渗透膜的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2020.
- [13] Chien N Z, Jye L W, Chun W K, *et al.* Improving properties of thin film nanocomposite membrane through polyethyleneimine intermediate layer: A parametric study[J]. Sep Purif Technol, 2021, 274:119035.

## Discussion on the construction of intermediate layer and the properties of reverse osmosis composite membrane

LI Wenyuan<sup>1</sup>, LYU Xiaolong<sup>1, 2</sup>, REN Kai<sup>1</sup>, GU Jie<sup>1</sup>, ZHANG Huiying<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, College of Materials Science and Engineering, Institute of Biochemical Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Membrane Materials and Membrane Applications, Tianjin Motimo Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In this paper, polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration base membrane was prepared, and through the reaction of polyamines (diethylenetriamine-DETA and piperazine-PIP) and polyacids (itaconic acid-IA, maleic anhydride-MAH and citric acid-CA), intermediate layer of base membrane surface was formed, reverse osmosis (RO) composite membrane was prepared by interfacial polymerization (IP) of m-phenylenediamine (MPD) and trimesoyl chloride (TMC) and the effects of DETA/IA reaction times of polyamines/polyacids (DETA/CA, DETA/MAH, DETA/IA and PIP/IA) on the properties of interlayer and RO film were discussed. It is shown from the result that, at 50 °C, for the RO composite membrane prepared by 3 mol/L diethylenetriamine and 0.5 mol/L itaconic acid through reaction for 4 times on the surface of the base membrane, the desalination rate for 1 800 mg/L sodium chloride water solution was 97.58% at 2.0 MPa pressure and water flux was 34.8 L/(m<sup>2</sup> · h · MPa). Compared with the blank control RO membrane, the water flux increased by 41.3%. Therefore, the method of constructing intermediate layer provides a theoretical basis for the preparation of high-flux RO composite membranes.

**Key words:** reverse osmosis membrane; interfacial polymerization; membrane flux; intermediate layer