

高通量聚乙烯基反渗透膜制备

杜文林, 任凤伟*

(江苏艾德漫斯新材料有限公司, 扬州 225800)

摘要: 近两年净水器呈现大通量产品迭代趋势,从 2 271 L/d 到 4 542 L/d,甚至是 6 056 L/d。目前,提升产水量的方式主要有增加反渗透膜数量以及增强增压泵动力,但势必会带来净水器体积的增大和生产成本的增加。本研究以超薄聚乙烯(PE)隔膜替代传统聚砜无纺布作为基底,通过简单的溶剂活化和重氮化后处理的方式制备出了低压高通量 PE 基反渗透膜(PERO),在 0.41 MPa、0.25 g/L NaCl 条件下,PERO 膜通量达到 110 L/(m²·h),脱盐率约为 97.5%。通过选择适当活化强度的二甲基甲酰胺溶剂,溶出聚酰胺层中的残留物和低聚物,使聚酰胺层结构更加疏松,再通过重氮化利用聚酰胺层中残余伯氨基反应形成重氮盐,重氮盐基团再与残余芳香氨基或重氮盐水解芳香酚基发生偶氮交联反应,来进一步提高反渗透膜脱盐率。

关键词: 聚乙烯隔膜;溶剂活化;重氮化;反渗透膜

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0100-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.012

近年来,净水器市场逐步向大通量产品方向发展。奥维云网监测数据显示,2024 年第一季度净水器零售额 36 亿元,同比增长 7.7%,线上和线下反渗透(RO)净水器中 3 785 和 4 542 L/d 销售份额为 54.1%,同比提升 16.9%。从消费端来看,消费者追求净水器更高的产水流量,以提升取水体验。从产品端来看,净水器企业也在推动大通量产品的发展,线下以 2 271、3 028 L/d 为主,线上以 3 785、4 542 L/d 为主,甚至部分企业推出了 6 056 L/d 及以上的大通量产品,这些企业新品的推出让大通量净水器市场变的更“大”^[1-3]。据行业调研发现,目前提升净水产品产水量最直接的方式是增加 RO 膜使用数量以及增强增压泵动力,但势必会带来净水器体积的增大和生产成本的增加^[4]。此外,不少水处理膜材料公司针对大通量净水器推出了 RO 膜材

料新产品,例如安得睿 RO-HPH-CI、澳维科技、恩泰 ULP-Max 等。

与传统的三层结构的无纺布/聚砜/聚酰胺反渗透膜不同,聚乙烯基(PE)反渗透膜为双层结构,其支撑层聚乙烯隔膜替代了无纺布和聚砜(厚度 100~150 μm),膜片更薄(5~30 μm),可提高膜元件的装填密度,进而提升膜元件的产水量。反渗透膜分离性能的提升主要取决于聚酰胺(PA)分离层,而提升膜性能的方法,除了优化反应单体种类、使用添加剂、更新反应工艺、表面接枝和涂覆等^[5-8]之外,简单的溶剂后处理也可以提高反渗透膜的性能,例如酸/碱水解^[9]、次氯酸氯化^[9-10]、溶剂活化^[9,11-12]、重氮化^[13-17]等。在这些方法中,溶剂活化是提高膜性能的一种简单而有效的方法。将亲和力高的有机溶剂与 PA 层接触,使 PA 层溶胀或溶解低分子量碎片,

收稿日期: 2024-05-31; 修改稿收到日期: 2024-11-12

第一作者简介: 杜文林(1989-),男,湖南株洲人,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: renfengwei1987@163.com

引用本文: 杜文林,任凤伟. 高通量聚乙烯基反渗透膜制备[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 100-108.

Citation: Du W L, Ren F W. Preparation of high flux polyethylene-based reverse osmosis membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 100-108.

简单的后处理技术,通过亚硝酸与氨基发生重氮化反应生成重氮盐^[13]。间苯二胺(MPD)和均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合形成的全芳香聚酰胺膜中残留的未反应的伯氨基通过重氮化试剂-亚硝酸钠溶液处理形成重氮盐基团,其一部分水解形成酚基,经由重氮偶合形成偶氮交联,来进一步提升膜的性能,重氮化原理图^[16]如图1所示。本文以PE隔膜为支撑底膜,通过溶剂活化和重氮化后处理的方式制备出了低压高通量PE基反渗透膜(PERO),探究了溶剂活化、重氮化对膜片通量和脱盐率提升的效果及影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

聚乙烯(PE)隔膜,孔隙率40%~50%,厚度16 μm ,恩捷新材料;亚硝酸钠(分析纯)、均苯三甲酰氯[TMC,纯度 $\geq 99\%$ (质量分数,下同)]、间苯二胺(MPD,纯度 $\geq 99\%$)、正己烷、二甲基甲酰胺(DMF)、苯甲醇(BA,纯度 $\geq 99\%$)、四氢呋喃(THF,纯度 $\geq 99.5\%$),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(TEA,分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠(NaCl,分析纯)、硫酸(H_2SO_4 ,分析纯)、氢氧

化钠(NaOH,分析纯)、十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 反渗透膜制备和后处理

PE隔膜经电晕预处理以获得界面聚合反应所必需的亲水性,电晕条件参考张翠苗等^[8]研究,电晕强度5 A,时间3 s。在改性PE隔膜上将3.5%(质量分数,下同)MPD、0.1% SDS、2% CSA、0.3% TEA和0.2% TMC单体进行界面聚合,反应时间30 s,然后在60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱干燥2 min,即得到PE基PERO膜。溶剂化(SL)后处理,参考Shin等^[11]对溶剂活化效果的研究,实验选择了3种不同活化程度的有机溶剂,分别为BA、THF和DMF,溶解度参数见表1,将PERO膜片浸泡在有机溶剂中一定时间进行溶剂化处理,即得到(xSL)PERO膜。重氮化(DT)后处理,参考刘宇鹏^[14]对重氮化后处理条件的优化,本实验选择 $\text{pH}=1$ 、质量浓度3 g/L的亚硝酸钠溶液对(xSL)PERO膜进行后处理,即得到(xSL+DT)PERO膜,膜制备流程如图2所示。

1.3 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0.25 g/L NaCl, $\text{pH}=7.5\sim 8$,温度为 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$,测试压力为0.41 MPa,膜池有效面积为

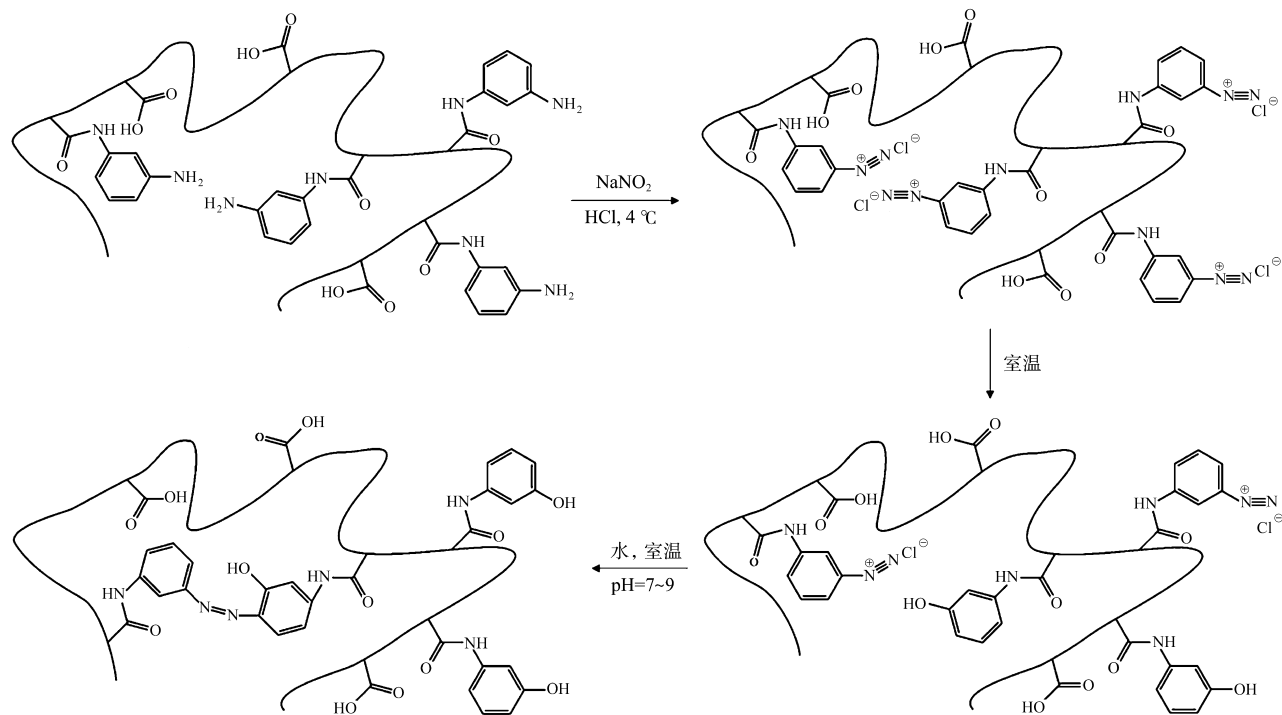


图1 重氮化原理图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of diazotization^[16]

表 1 部分有机溶剂和 PA 的 Hildebrand 和 Hansen 溶解度参数^[11]
Table 1 Hildebrand and Hansen solubility parameters for some organic solvents and PA^[11]

项目	溶解度参数/MPa ^{1/2}				$\delta - \delta(\text{PA})$	R_a
	δ	δ_d	δ_p	δ_h		
THF	19.4	16.8	5.7	8	3.6	6.6
DMF	24.8	17.4	13.7	11.3	1.8	4.0
BA	23.8	18.4	6.3	13.7	0.8	8.1
PA	23.0	18.0	11.9	7.9	0	0

注: Hildebrand 溶解度参数 $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$, δ_d —色散力贡献, δ_p —极性力贡献, δ_h —氢键力贡献。 R_a 为溶剂 (1) 和聚合物 (2 = PA) 之间 Hansen 溶解度参数的差异, $R_a = [4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2]^{1/2}$ 。

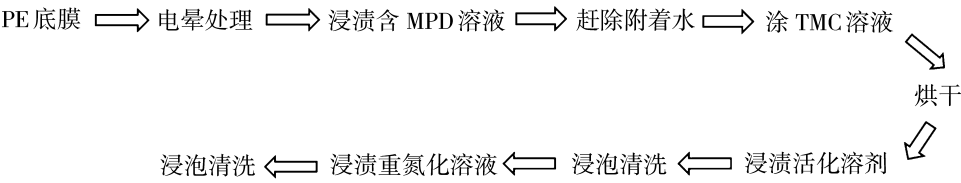


图 2 膜制备流程示意图
Fig. 2 Schematic diagram of membrane preparation process

43.25 cm², 稳定运行 30 min 后测试膜片的通量和脱盐率, 具体公式如下:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_t}) \times 100\% \tag{1}$$

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

$$J = \frac{V}{t \times s} \tag{2}$$

式中: J 为通量, L/(m² · h); V 为透过液体积, L; t 为运行时间, h; s 为有效膜面积, m²。

膜元件性能测试, 膜元件长 30.48 cm, 直径 4.572 cm, PE 基和 PSf(聚砜)基膜元件有效面积分别为 0.8 m² 和 0.6 m²。测试条件以实验配水为膜元件进水, 溶液温度为 (25 ± 2) °C, 恒压运行, 压力 0.41 MPa, 膜回收率 65%。

实验配水参考 GB 34914—2021《净水机水效限定值及水效等级》, 100 L 实验用水中加入 27.75 g 无水 CaCl₂、26.88 g 无水 NaHCO₃ 和 5.00 g NaCl 搅拌均匀; 量取 5.2% (质量分数) 的 NaClO 原液 8 mL, 用纯水稀释至 1 L, 再量取 100 mL 此稀释溶液加入上述 100 L 水中, 立即搅拌均匀; 用 NaOH 或 HCl 调节 pH 值, 使其在 7.0~7.5 范围内; 配制的实验用水应储存于避光的密闭容器中, 应现配现用。

产水量根据以下公式计算得出:

$$F = V / (t \times 60 \times 24) \tag{3}$$

式中: F 为水通量, L/d; V 为 t 时间内收集的透过液体积, L; t 为收集 V 体积的透过液所用时间, min。

1.4 膜片表征

使用扫描电镜 (SEM, 蔡司 Sigma300) 观察膜的表面和断面形貌; 红外光谱仪 (FTIR, 布鲁克 Bruker TENSOR27) 表征膜的化学结构组成; 测定接触角 (CA, 哈科 ZNF-5000) 表征膜面的亲疏水性; X 射线光电子能谱 (XPS, 赛默飞 Thermo ESCALAB 250Xi) 分析膜表面的元素; 原子力显微镜 (AFM, 布鲁克 Bruker Dimension ICON) 检测聚酰胺复合反渗透膜的表面粗糙度; 固体表面 Zeta 电位分析仪 (安东帕 Anton Paar surpass) 测定样品膜片表面的 Zeta 电位。

2 实验结果与讨论

2.1 溶剂活化

溶剂活化是将溶解度较高的有机溶剂与 PA 层接触, 溶胀或溶解低交联度的聚酰胺, 从而提高膜的透水性能同时降低脱盐率。然而与现有文献研究结果不同的是, 本实验的 PERO 膜经溶剂化后膜通量并未明显提升, 反而大幅度衰减。

图 3 为 PERO 膜在 3 种溶剂中通量和脱盐率随活化时间的变化, 从图中可以看出, BA 和 THF 的活化效果相近, 活化强度相对较弱, 对脱盐层的结构影响小, 与未活化膜相比, 活化后膜通量无明显提升, 脱盐率无明显衰减。与未活化膜相比, DMF 活

化 0.5 min 膜通量衰减幅度较大,约为 60.5%,脱盐率衰减约 3.2%,这与文献^[11]报道的溶剂活化提

升通量结果不同,溶剂活化后膜通量并未明显提升,反而大幅度衰减。

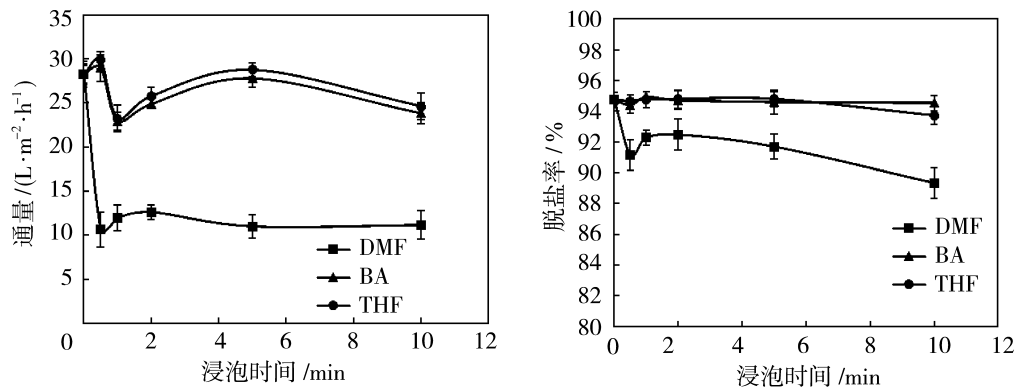


图 3 3 种溶剂活化对膜片性能的影响
Fig. 3 Effect of three solvents on the performance of the membrane

由于 DMF 溶剂活化能力非常强,纯 DMF 活化对 PERO 膜通量影响过于显著,于是考察了不同 DMF 浓度活化对膜性能的影响,活化时间为 0.5 min,结果如图 4 所示。由图 4 可知,与未活化膜相比,20%(质量分数,下同)DMF 活化后 PERO 膜通量即大幅度衰减约 60%,并且衰减幅度未随着 DMF 活化浓度的增加而发生变化,脱盐率随着 DMF 活化浓度的增加呈现下降趋势。

和脱盐率均得到提升。

图 5 考察了空白 PERO 膜、溶剂化膜(xSL)PERO 膜和溶剂化再重氮化膜(xSL+DT)PERO 膜性能的对比。由数据可知,未溶剂化的空白 PERO 膜经重氮化之后通量降低约 4.89%,但脱盐率上升 4.39%。溶剂化膜经重氮化之后膜通量和脱盐率均提升,BA 和 THF 溶剂化膜再重氮化后膜通量提升幅度分别约为 43%和 63%,脱盐率提升幅度相似,约为 4.1%。20%~60%DMF 溶剂化膜经重氮化之后膜脱盐率提升幅度相似,在 5%~6.7%之间。与未溶剂活化膜相比,80%、100%DMF 溶剂化再重氮化膜通量提升幅度明显,分别提升约 290%和 324%,比 20%~60%DMF 溶剂化再重氮化膜通量提升幅度大,脱盐率分别提升 3%和 1.3%。目前商业化的聚砜基净水膜片通量普遍在 45~65 L/(m²·h),脱盐率为 98%~99.3%,经 80%和 100%DMF 活化再重氮化的聚乙烯基膜通量分别约为 110 和 120 L/(m²·h),脱盐率约为 97.5%和 96%,通量是聚砜基膜片的 2~3 倍,但脱盐率较其低 1%~2%。

2.3 膜元件长期稳定性测试

为了验证 PERO 膜在实际应用中的稳定性,对比了 PE 基反渗透膜与 PSf 基反渗透膜元件在模拟配水中的长期运行稳定性。图 6 为膜元件产水量和脱盐率随总净水量的变化趋势,总净水量 6 t 后,PE 基膜元件产水量约为 1 646.48 L/d,衰减率约 11.20%,脱盐率为 92.1%,增加约 0.6%;PSf 基膜元件产水量 696.44 L/d,衰减约 9.89%,脱盐率为

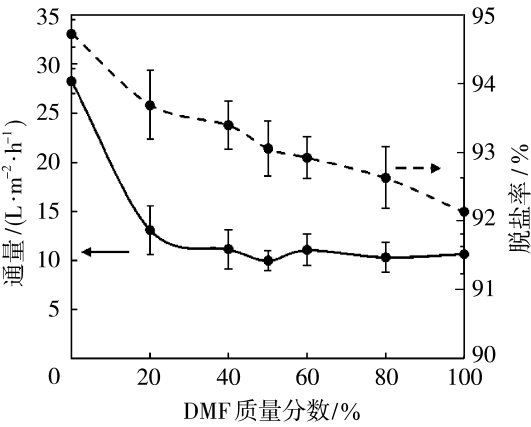


图 4 不同 DMF 浓度活化对膜片性能的影响
Fig. 4 Effect of activation of different DMF concentrations on membrane performance

2.2 重氮化

重氮化可进一步在聚酰胺结构中形成偶氮交联,通过亚硝酸与聚酰胺中残余氨基发生重氮化反应生成重氮盐,重氮盐再与残余芳香氨基或重氮盐水解酚羟基发生偶氮交联,来进一步提高膜的脱盐率。与溶剂化膜相比,溶剂化再重氮化之后膜通量

94.8%，增加约 1.4%。与 PSf 基膜元件相比，PE 基膜元件装填密度高，产水量大，运行稳定无较大差

异，仅脱盐率低 2.7%，在净水器大通量产品迭代过程中具有明显的优势。

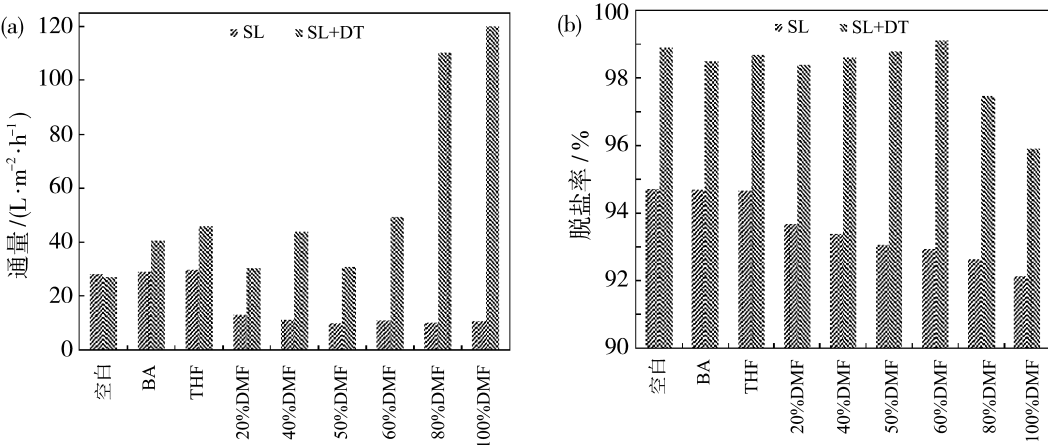


图 5 PERO、(xSL)PERO 和 (xSL+DT)PERO 膜性能对比
Fig. 5 Comparison of membrane performance of PERO, (xSL)PERO and (xSL+DT)PERO

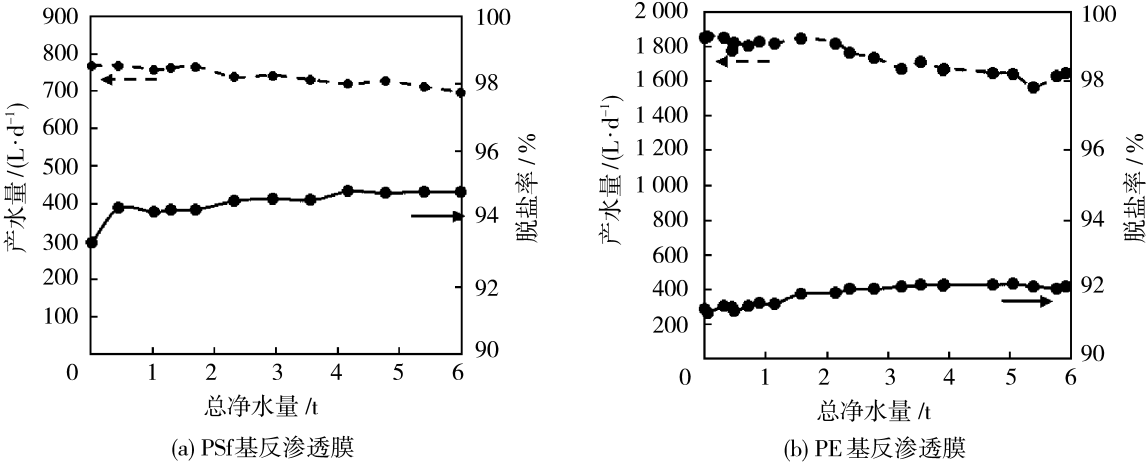


图 6 膜元件产水量和脱盐率随总净水量的变化趋势

Fig. 6 The variation trend of water yield and desalting rate of membrane element with the increase of total net water

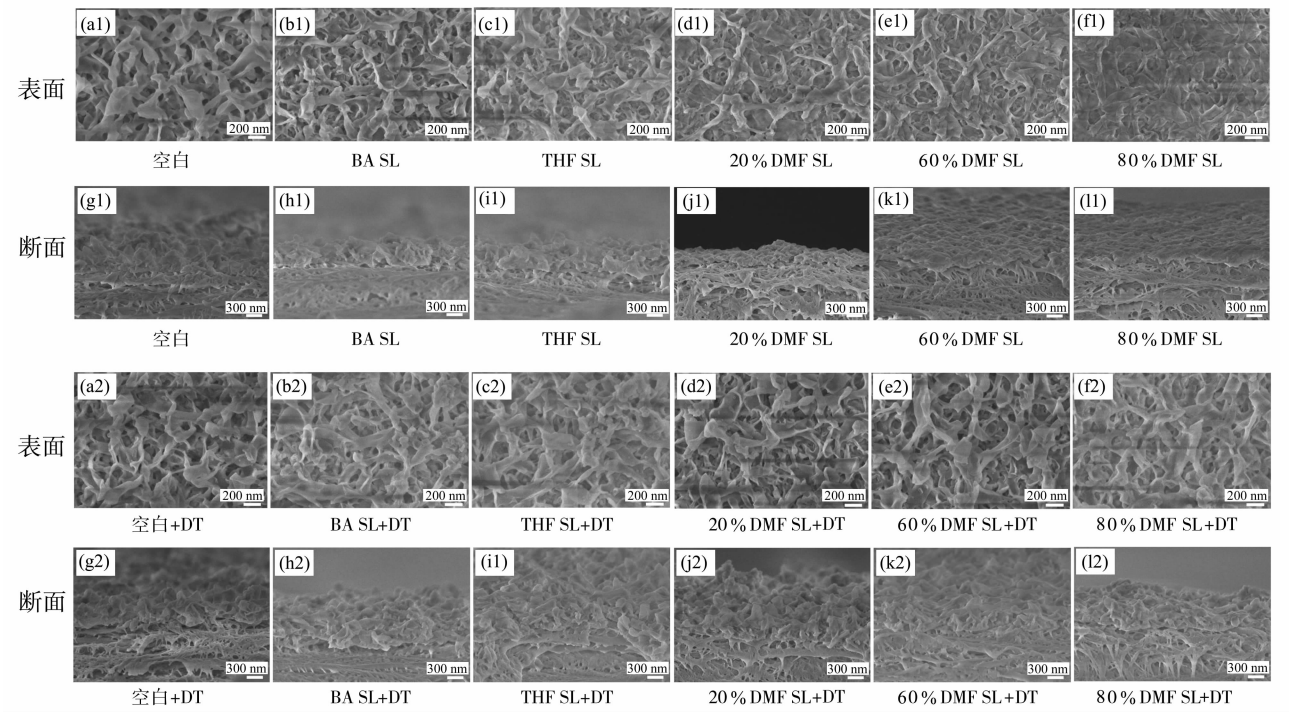
2.4 膜结构

图 7 为 PERO 膜溶剂化(SL)及溶剂化再重氮化(SL+DT)电镜表面和断面图片，对原始膜、溶剂化和溶剂化再重氮化 PERO 膜表面和断面形态结构进行了比较。从电镜图片来看，原始 PERO 膜呈现峰谷结构[图 7(a1)]，是 MPD/TMC 全芳香聚酰胺的特征结构；BA、THF 溶剂化能力较弱，溶剂化后的 PERO 膜表面形态发生轻微变化[图 7(b1)、7(c1)]，峰谷结构变平缓，叶片形式的峰结构更明显，脱盐层厚度减薄[图 7(h1)、7(i1)]。DMF 溶剂化能力较强，溶剂化后的 PERO 膜表面形态发生明显变化[图 7(d1)、7(e1)、7(f1)]，峰谷结构逐渐模糊，形

成叶片结构堆叠在一起，脱盐层厚度大幅度减薄[图 7(j1)、7(k1)、7(l1)]。从 AFM 图(图 8)的峰谷落差和粗糙度数值的降低(表 2)均可以看出，脱盐层厚度减薄，膜的粗糙度随溶剂化强度的增加而下降。Song 等^[18]研究表明，聚酰胺层的叶片结构是由大的球状结节结构在干燥过程中失水形成。王志等^[12]研究表明，溶剂活化后脱盐层结构相对疏松，随着残留物的溶出，聚酰胺层的叶片结构强度将下降，干燥失水过程中更易塌陷，变得“扁平”，因此，膜经 DMF 强溶剂溶剂化后，峰谷结构消失，厚度减薄，膜面粗糙度下降，膜的实际过水面积将大幅度减小，表现出膜通量降低。

与溶剂化膜结构相比,溶剂化再重氮化后膜表面形态发生明显变化,重氮化后的膜表面峰谷结构变得更加清晰[图 7(d2)、7(e2)、7(f2)],尤其是 DMF 溶剂化膜经过重氮化后 PA 层厚度明显增加[图 7(j2)、7(k2)、7(l2)],膜的粗糙度(表 2)增加,

进而增大膜的实际过水面积,加之重氮偶合提升交联度,所以膜的通量和脱盐率均得到提升。Wang 等^[17]研究认为经重氮化后 PA 层内芳环的平行“ $\pi-\pi$ ”堆积结构被破坏,出现更多的垂直“T”堆积结构,因此 PA 层结构变得更加疏松,厚度随之增加。



(a1)~(f1) SL 膜表面;(g1)~(l1) SL 膜断面;(a2)~(f2) SL+DT 膜表面;(g2)~(l2) SL+DT 膜断面
图 7 PERO 膜溶剂化(SL)及溶剂化再重氮化(SL+DT)电镜表面和断面图片

Fig. 7 Images of surface and cross-section of PERO membranes after solvation (SL) and solvation/diazotization (SL+DT)

表 2 溶剂化(SL)及溶剂化再重氮化(SL+DT)PERO 膜的粗糙度数值

Table 2 Roughness values of solvated (SL) and solvated/diazotized(SL+DT) PERO membranes							nm
项目	空白	BA SL	THF SL	20%DMF SL	60%DMF SL	80%DMF SL	
R_q	144	127	115	72.9	60.5	26	
R_a	116	105	89.2	56.5	48.9	21	
项目	空白+DT	BA SL+DT	THF SL+DT	20%DMF SL+DT	60%DMF SL+DT	80%DMF SL+DT	
R_q	148	130	119	116	106	98.2	
R_a	119	102	95.4	91.9	82.6	74.8	

图 9 为原始 PERO 膜、(xSL)PERO 和 (xSL+DT)PERO 膜红外光谱图(活化时间 0.5 min)。红外光谱分析显示,在 $1\,662\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 I, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)、 $1\,610\text{ cm}^{-1}$ (氢键 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)、 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ (酰胺 II, $\text{N}-\text{H}$ 平面内弯曲振动)和 $1\,487\text{ cm}^{-1}$ (苯环 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动)处出现了特征峰,这些峰是全芳香族聚酰胺层的典型特征。结合图 1 所示的分子结构,在 $1\,400\sim 1\,420\text{ cm}^{-1}$ 范围内未观察到偶氮结构的吸收峰,表明膜表面生成的偶氮结构量

较少,难以在红外光谱中检测到。因此,溶剂活化和重氮化处理对聚酰胺膜材料本身的官能团并未产生显著影响。为了减少红外测量中的误差,通过比较相对峰强度来进一步研究聚酰胺层的官能团变化^[14],将聚酰胺 $1\,662\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰强度与聚乙烯 $2\,917\text{ cm}^{-1}$ 的特征吸收峰强度作对比,从表 3 可以看出,重氮化后聚酰胺特征吸收峰与支撑层聚乙烯特征吸收峰比值发生变化,这表明发生了重氮化反应。

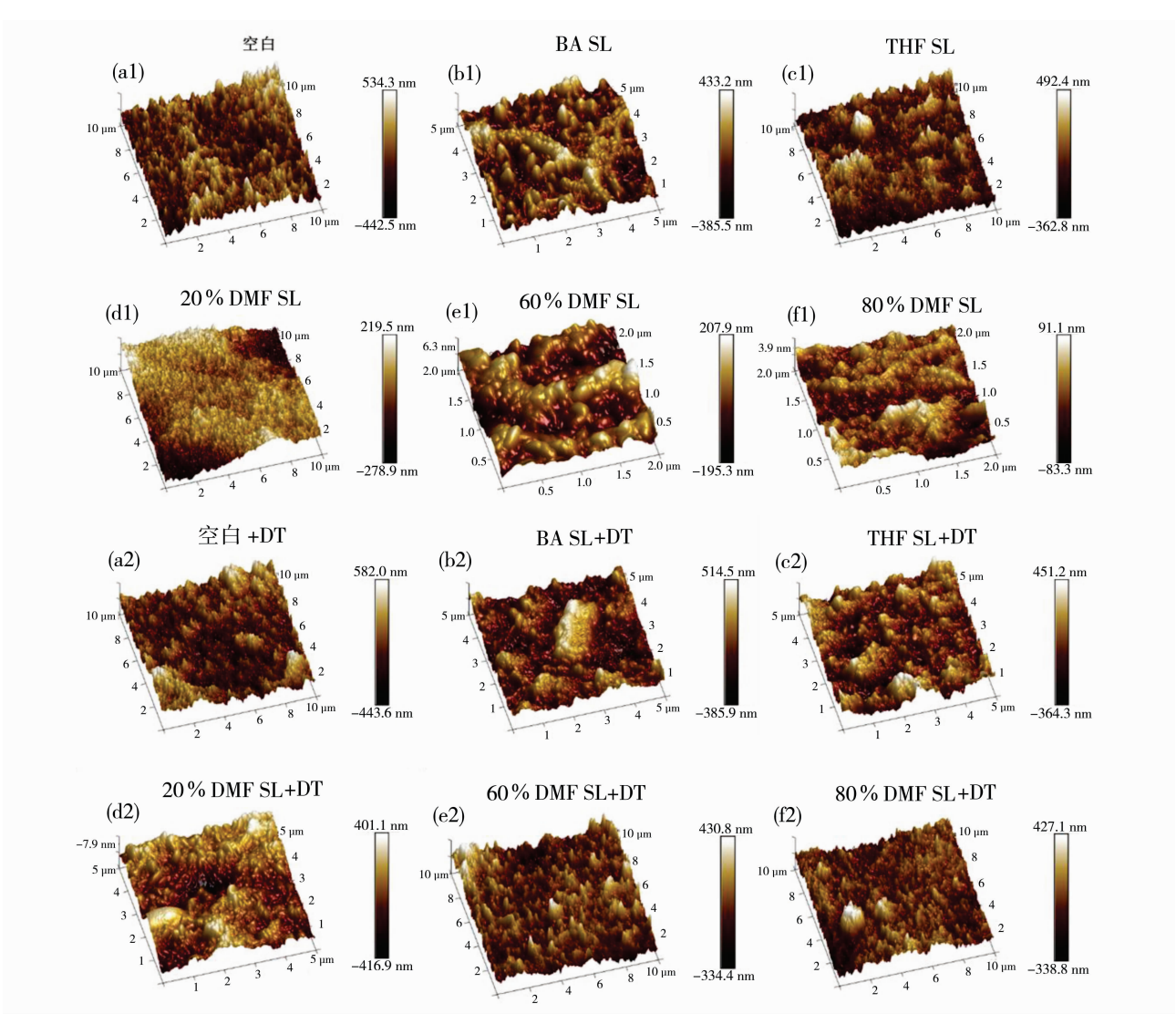


图 8 PERO 膜溶剂化(SL)及溶剂化再重氮化(SL+DT)的 AFM 图片

Fig. 8 AFM images of solvated (SL) and solvated/diazotized (SL+DT) PERO membranes

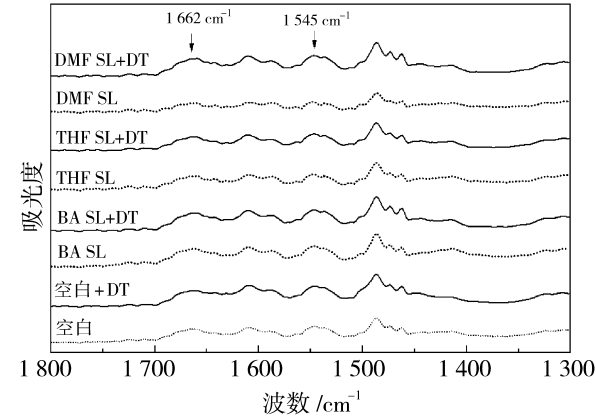


图 9 原始 PERO 膜、(xSL)PERO 和 (xSL+DT)PERO 膜
红外光谱图

Fig. 9 Infrared spectra of the original PERO,
(xSL)PERO and (xSL+DT)PERO membranes

表 3 聚酰胺与聚乙烯特征峰高度比

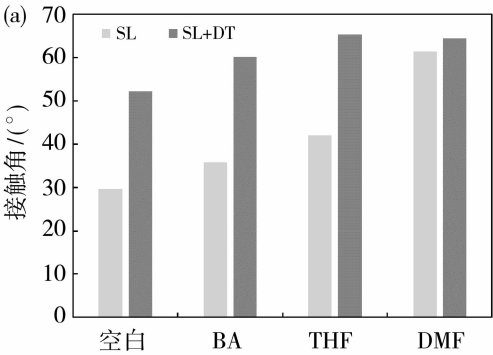
Table 3 Characteristic peak height ratio of
polyamide to polyethylene

处理条件	I_{1662}/I_{2917}	I_{1610}/I_{2917}	I_{1545}/I_{2917}
DMF SL+DT	1. 013 7	1. 010 8	1. 009 8
DMF SL	1. 004 4	1. 004 9	1. 002 8
THF SL+DT	1. 020 6	1. 013 4	1. 014 2
THF SL	1. 011 0	1. 009 5	1. 007 9
BA SL+DT	1. 043 6	1. 039 6	1. 038 7
BA SL	1. 011 6	1. 009 4	1. 007 5
空白+DT	1. 053 2	1. 050 5	1. 048 1
空白	1. 018 9	1. 016 4	1. 014 5

结合表 4 原始 PERO 膜、(xSL)PERO、(xSL+DT)PERO 膜表面的元素组成进行分析,由数据可知,BA 活化膜的 O/N 值略低于原始膜,相比之下,

DMF 活化膜的 O/N 值远低于原始膜,与 Shin 等^[11]的研究一致,认为 DMF 活化严重溶胀并刻蚀了富含羧基的疏松脱盐层表层,从而降低了 O/N 值。但重氮化后膜面出现明显的氧元素含量增加的现象,主要是因为未反应的伯氨基通过重氮化试剂-亚硝酸钠溶液处理形成重氮盐基团,室温下重氮盐会部分水解产生酚羟基^[14,16],从而使 O 含量增加,剩余重氮盐基团与酚羟基经重氮偶合形成偶氮交联。

图 10(a)、10(b)分别为原始 PERO 膜、(xSL)PERO 和(xSL+DT)PERO 膜的水接触角和 Zeta 电位。与空白相比,BA、THF 和 DMF 活化膜的水接触角呈现增大趋势,表面负电荷呈现减少趋势。溶剂活化对脱盐层的严重溶胀使膜表面基团发生变化,表面羧基密度降低,导致亲水性减弱和电负性降低^[11]。与溶剂化膜相比,重氮化后膜面水接触角进



一步增大,电负性增强,主要因为重氮化消耗了 PA 层中残留的带正电的氨基亲水基团,导致膜面疏水性增强,电负性增强^[14,16]。

表 4 原始 PERO、(xSL)PERO、(xSL+DT)PERO 膜表面的元素组成

Table 4 Elements of the surface of the original PERO, (xSL)PERO and (xSL+DT)PERO membranes

膜	原子含量/%			原子比 (O/N)
	C	O	N	
空白	72.34	17.1	10.56	1.619
空白+DT	72.3	17.2	10.49	1.640
BA SL	72.66	16.89	10.45	1.616
BA SL+DT	72.65	17.01	10.34	1.645
THF SL	73.1	16.62	10.28	1.617
THF SL+DT	73.07	16.74	10.19	1.643
DMF SL	75.08	15.12	9.8	1.543
DMF SL+DT	74.86	15.5	9.64	1.608

注:活化时间 0.5 min。

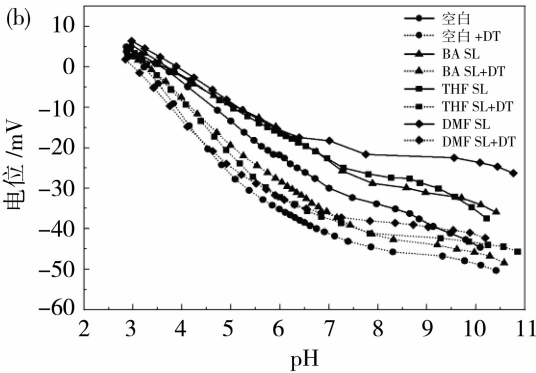


图 10 原始 PERO、(xSL)PERO 和(xSL+DT)PERO 膜的水接触角(a)和 Zeta 电位(b)

Fig. 10 Water contact angle (a) and Zeta potential (b) of original PERO, (xSL)PERO and (xSL+DT)PERO membranes

3 结论

本研究以 PE 隔膜为支撑底膜,通过适度溶剂活化和重氮化后处理的方式制备出了低压高通量 PE 基反渗透膜(PERO)。使用 3 种不同活化程度的有机活化溶剂(BA、THF 和 DMF)处理的溶剂化膜,与现有研究结论不同,膜通量并未显著增加,反而出现衰减,BA 和 THF 溶剂化膜通量略有衰减,DMF 溶剂活化膜通量大幅度衰减,约 60.5%。SEM 和 AFM 显示,PA 层峰谷结构变扁平,厚度减薄,粗糙度下降,导致过水面积减少,通量衰减。重氮化可进一步在聚酰胺结构中形成交联,提高膜的脱盐率。BA 和 THF 溶剂化再重氮化膜通量提升幅度分别约为 43%和 63%,脱盐率提升幅度相似,

约为 4.1%。不同浓度的 DMF 溶剂化再重氮化膜脱盐率提升幅度不同,20%~60%DMF 溶剂化再重氮化膜通量提升幅度在 5%~6.7%之间,80%和 100%DMF 活化再重氮化膜通量提升幅度较大,分别提升约 290%和 324%,脱盐率分别提升 3%和1.3%。重氮化对膜通量和脱盐率均有提升作用,在一定程度上克服了通量和脱盐率存在的 trade-off 现象。

参考文献:

[1] 陈子斌. 家用净水器滤芯现状与发展[J]. 家用电器, 2024,01:111-115.
[2] 胡 静,金素素. 国内家用净水器的工艺分析与发展[J]. 家用电器,2023,1:95-98.
[3] 邓雅静. 净水膜产业:家用领域份额缩小,商用领域大展宏图[J]. 电器供应商情况,2023,12:6-7.

- [4] 曾敏炽. 家用无泵无电纳滤净水器开发研究[D]. 成都: 四川大学, 2021.
- [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 Interf*, 2018, 10(50): 44050-44058.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 张瑞君, 苏 松, 高珊珊. 聚酰胺复合膜后处理改性的技术进展与研究展望[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(1): 161-167.
- [10] 李佳聪. 氯化对聚酰胺膜结构及耐污染性能影响的分子模拟研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2021.
- [11] Shin M G, Park S H, Kwon S J, *et al.* Facile performance enhancement of reverse osmosis membranes via solvent activation with benzyl alcohol[J]. *J Membr Sci*, 2019, 578: 220-229.
- [12] 王 志, 吴浩文, 王纪孝. 热处理前溶剂活化对芳香聚酰胺反渗透膜结构的影响机制[J]. *天津大学学报*, 2023, 56(6): 554-562.
- [13] Smith M B. March 高等有机化学——反应、机理与结构[M]//北京: 化学工业出版社, 2018.
- [14] 刘字鹏. 基于亚硝酸处理对聚酰胺复合反渗透膜性能提升及修复研究[D]杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [15] Cadotte J E, Schmidt D L. Method of improving membrane properties via reaction of diazonium compounds or precursors[P]. US4888116. 1989-12-19.
- [16] Abhishek R, Cieslinski C, Gerhart B, *et al.* Composite polyimide membrane having preferred azo content[P]. US 9555378. 2017-01-13.
- [17] Wang L, Yang H, Li H, *et al.* Diazotized polyamide membranes on commercial polyethylene textile with simultaneously improved water permeance, salt rejections and anti-fouling[J]. *Desalination*, 2023, 549: 116307.
- [18] Song X, Gan B, Yang Z, *et al.* Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes[J]. *J Membr Sci*, 2019, 582: 342-349.

Preparation of high flux polyethylene-based reverse osmosis membranes

DU Wenlin, REN Fengwei

(Jiangsu Aidemans New Materials Co., Ltd., Yangzhou 225800, China)

Abstract: In the past two years, water purifiers have shown a trend of large throughput product iteration, from 2 271 L/d to 4 542 L/d, and even 6 056 L/d. At present, the main way to improve water production is to increase the number of reverse osmosis (RO) membrane and enhance the power of the booster pump, but it is bound to bring about an increase in production costs and an increase in the volume of the water purifier. In this study, ultra-thin polyethylene (PE) membrane was used as the substrate to replace polysulfone non-woven fabric, and low pressure and high throughput PE-based reverse osmosis membrane (PERO) was prepared by simple solvent activation and diazotization post-treatment. Under the conditions of 0.41 MPa and 0.25 g/L NaCl, the flux of PERO membrane reached 110 L/(m² · h). and the desalting rate was about 97.5%. By choosing DMF solvent with appropriate activation strength, the residues and oligomers in the PA layer were dissolved to make the structure of the PA layer more porous. Then, the residual primary amine group in the polyamide layer was reacted to form diazo salt through diazotization, and the diazo salt group was then crosslinked with the residual aromatic amine group or the aromatic phenol group of the diazo saline solution to further improve the desalination rate of the reverse permeability membrane.

Key words: polyethylene membrane; solvent activation; diazotization; reverse osmosis membrane