

# PEG 交联有机硅/陶瓷杂化膜的制备及反渗透脱盐性能

徐荣, 姜万, 戚律, 张琪, 钟璟

(常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州 213164)

**摘要:** 采用聚乙二醇(PEG)和1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)进行交联共聚, 以多孔 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷膜为支撑体制备了一系列 PEG 交联的有机硅杂化膜。通过原子力显微镜(AFM)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)和水接触角测试(CA)对膜结构和物化性质进行了表征。将制备的 BTESE/PEG 杂化膜应用于反渗透脱盐, 考察了 PEG 含量、操作压力、进料浓度和操作温度等因素对改性杂化膜分离性能的影响。实验结果表明, 相比于未改性的 BTESE 膜, 10wt% PEG 交联的有机硅杂化膜 BTESE/PEG-10 的水渗透率和盐离子表观截留率均有所提高。随着操作压力的升高和进料盐含量的下降, NaCl 截留率上升而水渗透率基本恒定。在高达 70℃ 的温度循环实验中, BTESE/PEG-10 杂化膜表现出优异的水热稳定性, NaCl 表观截留率始终保持在 97%以上, 水渗透率高达  $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

**关键词:** 聚乙二醇; 有机硅; 反渗透; 脱盐

中图分类号: TQ028 文献标识码: A

## Fabrication of PEG Crosslinked Organosilica Hybrid Membranes for Reverse Osmosis Desalination

XU Rong, JIANG Wan, QI Lü, ZHANG Qi, ZHONG Jing

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A series of poly(ethylene glycol)(PEG) crosslinked organosilica hybrid membranes were fabricated *via* co-polymerization with PEG as crosslinker and bis(triethoxysilyl)ethane(BTESE) as the Si precursor, using porous  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes as the support. The membrane structure and physicochemical properties were characterized by atomic force microscopy (AFM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA) and water contact angle measurements (CA). The prepared BTESE/PEG hybrid membranes were applied to desalination by reverse osmosis (RO). The effects of PEG content, operating pressure, feed concentration, and operating temperature on RO performances of the membrane were investigated. Compared with the un-modified BTESE membrane, the BTESE/PEG hybrid membrane with an optimum PEG content of 10wt% exhibited higher water permeability and observed NaCl rejection in RO experiments. In addition, the observed NaCl rejection increased whereas the water permeability remained almost constant with an increase in operating pressure and a decrease in salt concentration. Moreover, the BTESE/PEG-10 membrane exhibited high hydro-

收稿日期: 2018-01-10; 收到修改稿日期: 2018-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(21406018); 常州市科技计划(CJ20179053); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心项目(常州大学); 中国石油化工股份有限公司科技项目(216078)

National Natural Science Foundation of China (21406018); Changzhou Sci&Tech Program (CJ20179053); Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center (Changzhou University); Scientific Project of China Petrochemical Corporation (216078)

作者简介: 徐荣(1983-), 男, 副教授. E-mail: xurong@cczu.edu.cn

通讯作者: 钟璟, 教授. E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

thermal stability in temperature cycles up to 70°C, always delivering high NaCl rejections of >97% and excellent water permeabilities of up to  $1.2 \times 10^{-12} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ .

**Key words:** poly(ethylene glycol); organosilica; reverse osmosis; desalination

反渗透技术是获取洁净淡水的一条重要途径,对解决淡水资源紧缺问题具有重要意义。反渗透膜是反渗透技术的核心部件,开发关键功能膜材料和高性能反渗透膜一直是美、日等发达国家膜技术发展的重点。1981 年, Dow FilmTech 公司推出了具有里程碑意义的芳香族聚酰胺反渗透复合膜 FT-30, 标志着反渗透膜进入了一个新的发展阶段<sup>[1]</sup>。界面聚合法制备的芳香聚酰胺复合膜具有脱盐率高、通量大和耐有机溶剂等优点,主导着当前的反渗透膜市场<sup>[2]</sup>。但芳香聚酰胺膜耐污染性差,水中的微粒、胶体粒子和有机物等吸附在膜表面会造成膜污染,其中有机物和微生物污染最难解决,会造成膜的水通量快速下降,膜寿命大大缩短<sup>[3-5]</sup>。另外,以聚砜超滤膜为支撑层的商品聚酰胺膜通常只能在 50°C 以下使用,这极大地限制了反渗透技术在纺织和印染等工业领域的应用<sup>[6]</sup>。

二十世纪末,一种性能优异的桥联有机硅功能材料受到人们的广泛关注<sup>[7]</sup>。此类有机硅材料一般以桥联倍半硅氧烷 $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{OR}')_3$  为硅源前驱体,通过水解缩聚反应而得。与传统的基于正硅酸乙酯(TEOS)的无机  $\text{SiO}_2$  材料相比,桥联有机硅具有结构规整且孔道类型、尺寸、表面性质可调等优点。Castricum 等<sup>[8]</sup>首次利用 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)和甲基三乙氧基硅烷(MTES)共聚制备了微孔桥联有机硅膜,将其应用于丁醇脱水,在 150°C 下连续两年的渗透汽化过程中,膜性能没有明显下降。漆虹等<sup>[9]</sup>采用 BTESE 为前驱体制备了具有高选择性的  $\text{CO}_2$  分离膜。最近, Xu 等<sup>[10]</sup>将 BTESE 微孔有机硅膜应用于反渗透脱盐,该膜表现出优异的耐氯性能和水热稳定性,但由于硅网络中桥联基团 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ 的疏水性导致该膜在反渗透过程中水渗透率较低。

为了提高桥联有机硅膜的水渗透率,人们采用不同方法改性。如, Paradis 等<sup>[11]</sup>采用共混法将含有亲水性官能团 $(-\text{NH}_2)$ 的前驱体 3-氨丙基三乙氧基硅烷和 BTESE 混合制备有机硅膜,但造成膜孔径分布更宽<sup>[12]</sup>,不利于盐离子的截留。而 Tsuru 课题组<sup>[13]</sup>通过调控桥联基团的结构显著提高了有机硅膜对水的亲和力,通过引入极性更强的 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 桥架基团来替换 BTESE 网络桥联的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团,从而提高膜的水渗透率,但在反渗透过程中

盐截留率却有所下降。因此对膜材料进行改性,同时提高膜的水渗透率和盐离子截留率,打破其相互制约关系(Trade-off)是目前反渗透膜领域研究的重点。

聚乙二醇(PEG)是一类亲水性长链聚合物,可以有效减少污染物在膜表面的吸附,被广泛应用于膜的表面修饰,提高膜的抗污染能力<sup>[14-16]</sup>。本工作以 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷为硅源前驱体,采用 PEG 对 BTESE 膜进行交联共聚改性,并以多孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜为支撑体,制备 BTESE/PEG 杂化膜。通过交联共聚使得亲水性 PEG 链段均匀稳定地分布在膜网络中,膜网络结构更加致密,从而同时提高膜对水的亲和力和对盐离子的截留率。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和仪器

多孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜支撑体(平均孔径 0.2  $\mu\text{m}$ , 直径 10 mm, 孔隙率 30%), 由南京工业大学膜科技研究所提供; 无水乙醇(99.8%, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸(HCl, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 正硅酸乙酯(98.5%, 凌峰化学试剂有限公司); 正丁醇锆(80%, 阿拉丁); 聚乙二醇(PEG,  $M_n=400$ , 阿拉丁); 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE, 96%, 阿拉丁)。

采用原子力显微镜(AFM, Nanoman VS)和扫描电子显微镜(FE-SEM, QUANTA-2000)观察杂化膜表面及断面形貌; 采用水接触角仪(CA, JC2000D1)表征膜表面亲水性, 采用傅里叶红外变换光谱(FT-IR, PROTÉGÉ 460, Nicolet)表征膜化学结构; 采用热重分析仪(TGA, 209F3, 在  $\text{N}_2$  气氛下, 50~800°C 的升温范围, 升温速度为 10°C/min)表征膜的热稳定性; 采用离子色谱仪(Thermo Fisher, Dinoex ICS-5000)分析原料液和渗透液离子浓度。

### 1.2 BTESE/PEG 聚合溶胶和杂化膜的制备

**BTESE/PEG 共聚溶胶的制备:** 首先, 将一定量的有机硅前驱体 BTESE 充分溶解到一定量的无水乙醇中(前驱体质量分数为 5%), 然后在搅拌过程中逐滴加入一定量的去离子水, 加入不同量 PEG [ $m(\text{PEG})/m(\text{BTESE})$  分别为 5%、10%、15%、20%],

滴加浓盐酸, 各组分摩尔比为  $n(\text{BTESE}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HCl}) = 1 : 60 : 0.2$ 。并将混合溶液置于  $40^\circ\text{C}$  水浴中持续搅拌 2 h, 使 BTESE 和 PEG 在水和盐酸的共同作用下发生水解和聚合反应最终形成溶胶(图 1 为交联网络结构示意图)。将得到的溶胶放入冰箱中冷藏, 以备涂膜使用。另将部分溶胶置于  $60^\circ\text{C}$  的鼓风烘箱中 3 h 得到干凝胶, 使用研钵将其研磨至粉末状, 干燥保存, 以备表征使用。

**BTESE/PEG 杂化膜制备:** 首先, 利用正硅酸乙酯和正丁醇锆的水解聚合制备硅锆( $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ )溶胶, 其详细制备步骤参见文献[17]。将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  管式陶瓷支撑体放入  $200^\circ\text{C}$  烘箱中预热 20 min 后取出, 然后立即用脱脂棉蘸取  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2(2\text{wt}\%)$  溶胶, 沿同一方向擦涂在热的陶瓷支撑体上, 涂完后立即放入  $550^\circ\text{C}$  的管式炉中煅烧 15 min, 重复该步骤 6~8 次, 形成过渡层, 从而减小支撑体孔径。最后, 将 BTESE/PEG 聚合溶胶(0.5wt%)涂在过渡层上并在  $\text{N}_2$  气氛  $250^\circ\text{C}$  下煅烧 20 min, 重复该步骤 2~3 次, 得到有机硅分离层。所有制备薄膜都置于真空干燥箱中保存, 以备实验使用。

### 1.3 反渗透性能表征

采用图 2 所示的反渗透装置对膜进行性能测试。用高压恒流泵以  $10\text{ mL/min}$  的流量将原料液输送至膜组件, 膜组件中的 NaCl 溶液通过外置的磁力搅拌器进行搅拌(转速:  $300\text{ r/min}$ ), 以减小浓差极化效应。膜截留侧通过精密背压阀控制实验操作压力, 截留侧料液循环至原料罐。测试前, 先使反渗透系统运行至少 5 h 以确保膜传质过程达到稳定状态, 然后每隔预定时间段取样, 量取渗透液质量并分析渗透液中盐离子浓度。由溶解-扩散模型[18]可知, 膜的反渗透性能主要用水渗透通量( $J_v$ ), 水渗透率( $L_p$ ), 盐渗透通量( $J_s$ ), 盐渗透率( $B$ ), 表观截留率( $R_{\text{obs}}$ )和

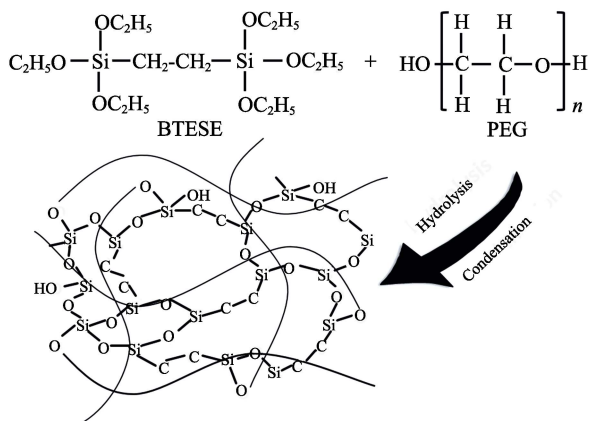


图 1 BTESE/PEG 杂化膜的网络结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of the BTESE/PEG hybrid membrane

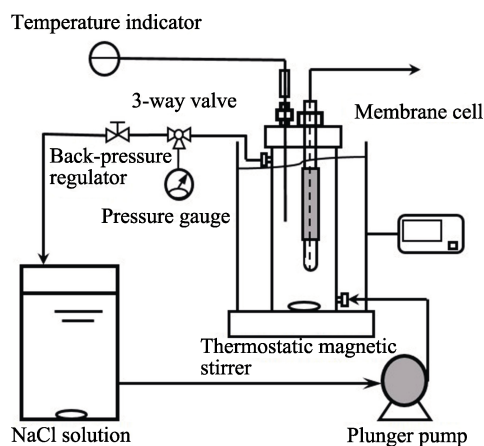


图 2 反渗透试验装置示意图

Fig. 2 Scheme of the RO experimental apparatus

理论截留率( $R_t$ )[19]等参数进行评价, 相互关系如式(1)~(5)。

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$\Delta \pi = C_s RT \quad (2)$$

$$J_s = B(C_f - C_p) \quad (3)$$

$$R_{\text{obs}} = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (4)$$

$$R_t = \frac{L_p(\Delta P - \Delta \pi)}{L_p(\Delta P - \Delta \pi) + B} \quad (5)$$

式中,  $J_v$  是水渗透通量,  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $L_p$  是水渗透率,  $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ;  $\Delta P$  是外部压力差, Pa;  $\Delta \pi$  是料液的渗透压差, Pa;  $C_s$  是离子浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $R$  是气体常数;  $T$  是绝对温度, K;  $J_s$  是盐通量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;  $B$  是盐渗透率,  $\text{m/s}$ ;  $C_p$  是渗透液浓度,  $\text{g}/\text{m}^3$ ;  $C_f$  是原料浓度,  $\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AFM 和 SEM 表征分析

图 3(a)和(b)分别是 BTESE 和 BTESE/PEG-10 杂化膜表面形态的 AFM 照片, 扫描范围是  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 3 可见, 相比于未改性的 BTESE 膜, 10wt% PEG 交联的 BTESE/PEG-10 杂化膜表面更为平滑, 两者表面平均粗糙度分别为 99 和 122 nm。图 4 是 BTESE/PEG-10 杂化膜的断面 SEM 照片, 膜表面连续无缺陷, 断面三层结构清晰可见, 从上到下依次是 BTESE/PEG 分离层、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  过渡层和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  支撑层, 分离层厚度大约是 400 nm。

### 2.2 FT-IR、TGA 和 CA 表征分析

图 5(a)是 BTESE 和 BTESE/PEG-10 杂化膜的红外光谱。由图可知,  $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{-OH}$  的伸缩振动峰;  $2920\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C-H}$  的伸缩振动峰, 引入 PEG 后, BTESE/PEG-10 中  $\text{C-H}$  键峰强度明显增强。  $1160\text{ cm}^{-1}$

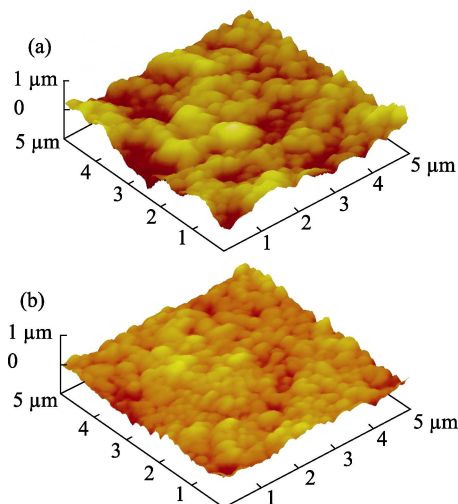


图 3 BTESE 和 BTESE/PEG-10 膜的 AFM 照片  
Fig. 3 AFM images of (a) BTESE and (b) BTESE/PEG-10 membranes

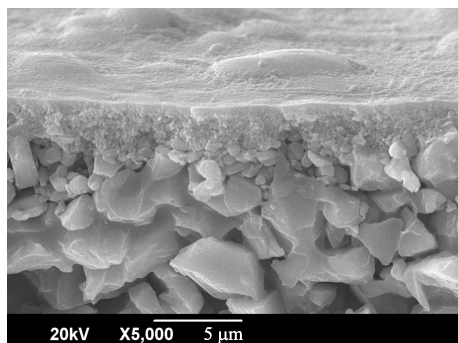


图 4 BTESE/PEG-10 膜的断面 SEM 照片  
Fig. 4 Cross-sectional SEM image of the BTESE/PEG-10 membrane

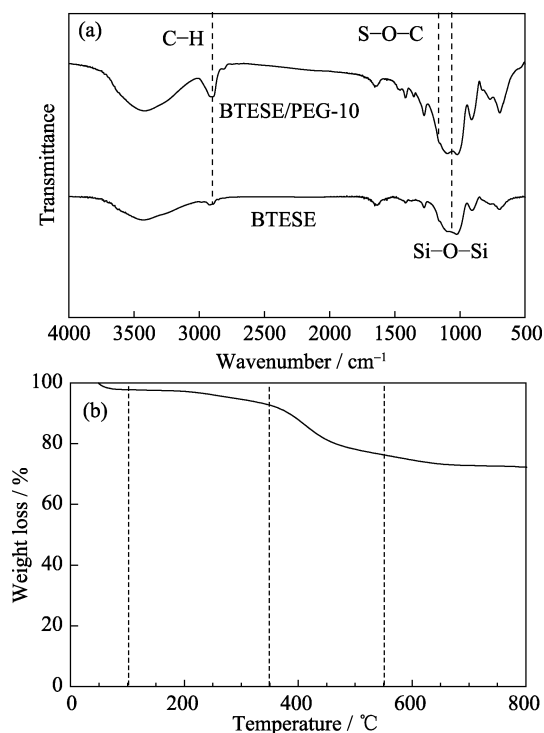


图 5 (a) BTESE 和 BTESE/PEG-10 膜的 FT-IR 谱图和 (b) BTESE/PEG-10 膜的热重曲线  
Fig. 5 (a) FT-IR spectra of the BTESE and BTESE/PEG-10 membranes and (b) TG curve for the BTESE/PEG-10 membrane

是 Si-O-C 的伸缩振动峰, 它是由 PEG 链端的羟基和 BTESE 网络结构中的硅醇基(Si-OH)发生缩合反应形成的<sup>[20]</sup>。1020~1090  $\text{cm}^{-1}$  是 Si-O-Si 的伸缩振动峰。上述特征峰带的出现表明 PEG 成功地与 BTESE 发生交联共聚。

图 5(b)显示了 BTESE/PEG-10 杂化膜在  $\text{N}_2$  气氛下的热重曲线。由图可知, 在  $100^\circ\text{C}$  以下, 由于干凝胶中残留溶剂乙醇和样品骨架中游离水的蒸发导致样品重量损失约 2%; 在  $100\sim 350^\circ\text{C}$  温度范围, 由于骨架中结合水的蒸发和 Si-OH 的缩合导致样品失重约为 5%; 在  $350\sim 550^\circ\text{C}$  温度范围, BTESE 骨架中 C-C 键受热分解生成单质碳和 PEG 长链的裂解使样品持续失重 17%。最终, BTESE/PEG-10 的残留质量是 72%。

## 2.3 反渗透性能测试

### 2.3.1 PEG 含量对反渗透性能的影响

图 6 是一系列 BTESE/PEG 杂化膜的表面水接触角结果。随着交联硅网络中亲水性 PEG 含量的增加, 水接触角呈现下降趋势, 表明膜表面亲水性的提高。

制备一系列 BTESE/PEG 杂化膜, 考察 PEG 含量对反渗透脱盐性能的影响。如图 7 所示, 首先随

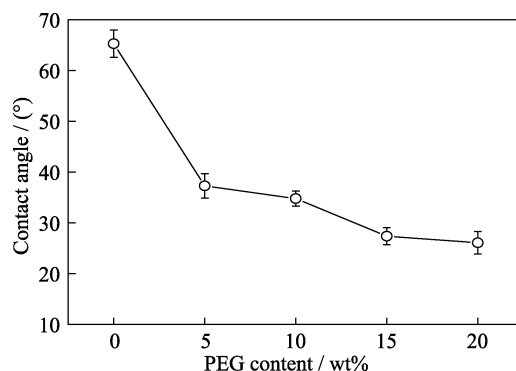


图 6 BTESE/PEG 膜的水接触角  
Fig. 6 Contact angles of BTESE/PEG membranes

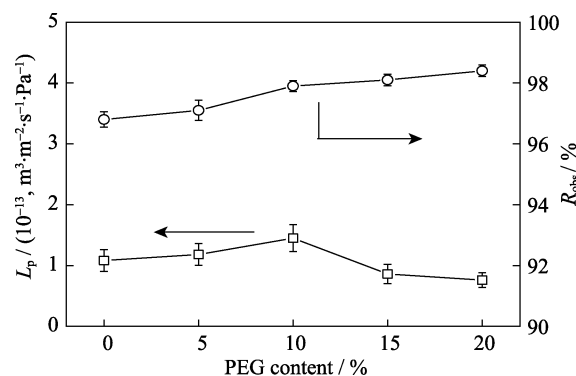


图 7 BTESE 中 PEG 含量对水渗透率和盐截留率的影响( $25^\circ\text{C}$ , 1.2 MPa, 2000 mg/L)  
Fig. 7 Effect of PEG content in BTESE membranes on water permeability and salt rejection ( $25^\circ\text{C}$ , 1.2 MPa, 2000 mg/L)

着 PEG 含量的增加, 水渗透率表现出先增加后减少的趋势, 而表观截留率则逐步上升。相比未改性的 BTESE 膜, PEG 交联的有机硅杂化膜 BTESE/PEG-10 的水渗透率提高了约 40%。当交联程度较低时, 由于亲水性 PEG 的引入, 提高了膜表面及孔道内的亲水性, 有利于水分子在膜中的渗透。随着 PEG 含量的增加, 交联共聚程度增加, 膜的致密性提高, 水在膜中的传质阻力进一步增大。当 PEG 含量低于 10wt% 时, 膜亲水性的提高在水分子渗透过程中起主导作用, 使得水渗透率总体上呈现增加的趋势; 当 PEG 含量高于 10wt% 时, 进一步增大的传质阻力占主导地位, 使得水渗透率降低<sup>[21]</sup>。另一方面, 随着 PEG 含量的提高, 交联聚合程度的不断增加, 膜的致密性提高, 使得盐离子在膜中的渗透量降低, 最终导致表观截留率从 96.8% 升高到 98.4%。

### 2.3.2 操作压力和 NaCl 浓度对反渗透性能的影响

图 8 显示了 BTESE/PEG-10 膜反渗透性能随操作压力的变化关系。由图可知, 随着操作压力的增加, 水通量逐渐上升, 盐离子表观截留率也略有上升, 而水渗透率和盐渗透率基本保持恒定。该现象可以根据溶解-扩散模型进行解释: 水分子的传质推动力是  $(\Delta P - \Delta \pi)$ , 因此水通量随着操作压力上升呈现线性增加, 并且水渗透率由公式(1)可知几乎不

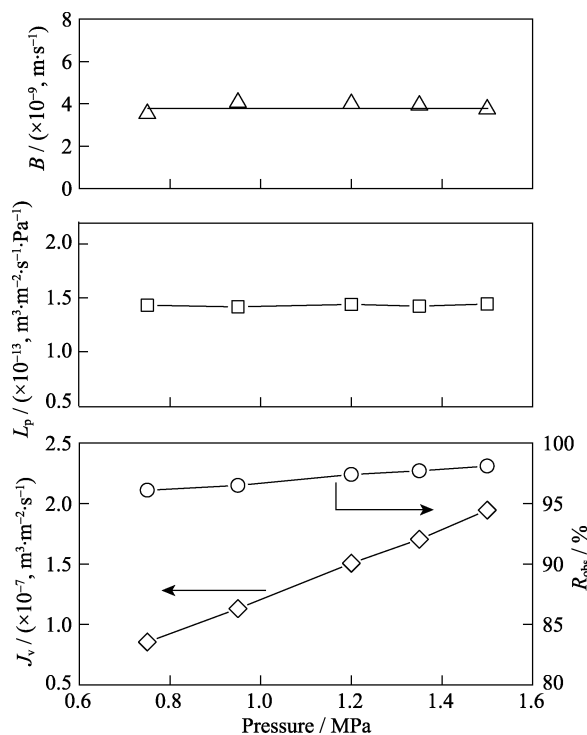


图 8 压力对 BTESE/PEG-10 膜的反渗透性能影响(25℃, 2000 mg/L NaCl 进料)

Fig. 8 Effect of pressure on the RO performance of BTESE/PEG-10 membrane (25℃, 2000×10<sup>-6</sup> mg/L NaCl feed)

变。盐离子渗透的推动力是膜前后两侧的浓度梯度, 与压力无关, 因此盐渗透率也几乎不变。水通量增加而盐通量不变导致渗透液浓度  $C_p$  降低, 因此  $R_{obs}$  上升。

图 9 是 BTESE/PEG-10 膜反渗透性能随 NaCl 浓度的变化关系。由图可知, 随着 NaCl 浓度的上升, 水通量逐渐下降, 盐离子表观截留率也略有下降, 而水渗透率基本保持恒定。随着进料浓度的增加, 溶液渗透压  $\Delta \pi$  上升, 在恒定的操作压力下, 传质推动力  $(\Delta P - \Delta \pi)$  降低, 最终导致水通量从  $2.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  逐步降低到  $1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 水渗透率基本保持恒定。根据理论截留率公式(5): 盐截留率是和膜本身性质( $L_p$  和  $B$ )以及操作条件( $\Delta P - \Delta \pi$ )有关。从图 9 中可知,  $L_p$  和  $B$  基本保持不变, 而  $(\Delta P - \Delta \pi)$  降低, 由式(5)可得, 盐离子表观截留率将降低, 最终  $R_{obs}$  略有下降。

### 2.3.3 操作温度和操作时间对反渗透性能的影响

图 10(a)是操作温度对 BTESE/PEG-10 膜反渗透性能的影响。可以看到当操作温度由 25℃ 逐步提高到 70℃, 水通量从  $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  提高到  $1.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 增加了大约 7 倍。水通量的变化可以归因于: 首先, 水分子在此微孔膜中的渗透过程主要是活性扩散, 随着温度上升, 一部分水分子获得足够的热能跨越能垒; 其次, 一部分水分子吸附在

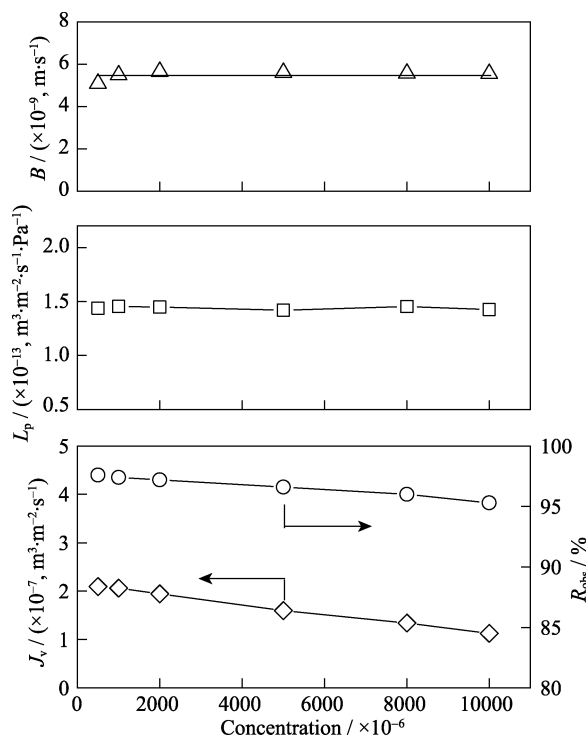


图 9 NaCl 浓度对 BTESE/PEG-10 膜的反渗透性能影响(25℃, 1.2 MPa)

Fig. 9 Influence of NaCl concentration on the RO performance of BTESE/PEG-10 membrane (25℃, 1.2 MPa)

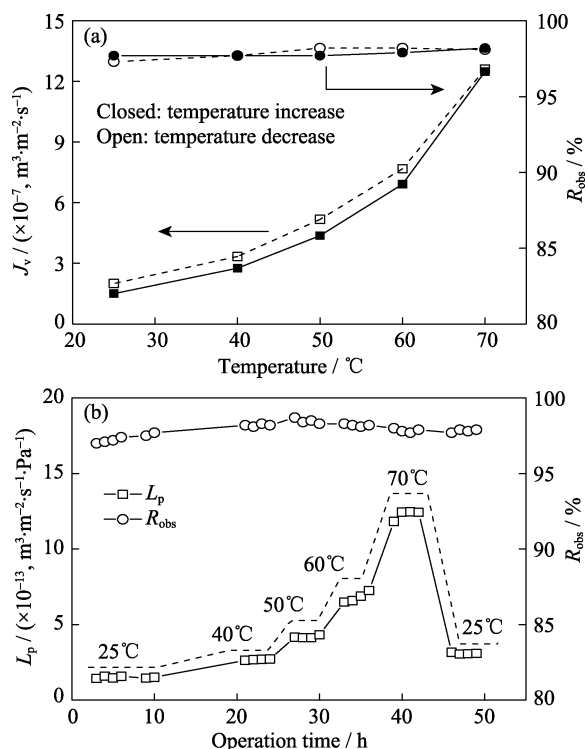


图 10 (a)操作温度和(b)操作时间对 BTESE/PEG-10 膜的反渗透性能影响(1.2 MPa, 2000 mg/L NaCl 进料)

Fig. 10 Effects of (a) operating temperature and (b) time on RO performance of the BTESE/PEG-10 membrane (1.2 MPa and 2000 mg/L NaCl feed)

硅网络中的亲水基团上, 温度升高导致吸附的水分子减少, 从而形成更大的有效孔径, 有利于水分子渗透<sup>[22]</sup>; 再者, 温度升高导致水的粘度下降, 传质阻力减小, 提高了水分子在硅网络孔道中的渗透。而在温度逐步下降过程中, 膜的水通量和盐截留率在对应的温度点上部分出现偏离, 但偏离程度很小。图 10(b)是在温度变化过程中 BTESE/PEG-10 膜的长期稳定性, 由图可知, 在连续 50 h 的反渗透脱盐过程中, 膜的表观截留率变化不大, 始终保持在 97%以上, 表明膜的网络结构没有发生较大的变化, 证明 PEG 交联的 BTESE 杂化膜具有良好的水热稳定性。

### 3 结论

采用聚乙二醇(PEG)对 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTESE)进行交联共聚改性, 并以多孔  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  陶瓷膜为支撑体, 制备一系列 BTESE/PEG 杂化膜, 将所制备的杂化膜应用于反渗透脱盐。研究显示, 随着 PEG 含量的增加, 水渗透率先增大后减小, NaCl 表观截留率逐步增加。随着操作压力从 0.75 MPa 上升到 1.5 MPa, 水通量和 NaCl 表观截留率同时上升,

而水渗透率和盐渗透率几乎恒定, 和溶解-扩散模型吻合得很好。随着 NaCl 浓度从 500 增加到 10000 mg/L, 水通量逐步降低, NaCl 表观截留率略有下降。在 50 h 温度高达 70°C 的循环实验中, BTESE/PEG-10 杂化膜展现出优异的水热稳定性, NaCl 表观截留率始终保持在 97%以上。

### 参考文献:

- [1] LARSON R E, CADOTTE J E, PETERSEN R J. The FT-30 sea-water reverse osmosis membrane--element test results. *Desalination*, 1981, **38**: 473-483.
- [2] DAER S, KHARRAZ J, GIWA A, *et al.* Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. *Desalination*, 2015, **367**: 37-48.
- [3] PAN CHUN-YOU, XU GUO-RONG, LI LU, *et al.* Developments and perspectives on the polyamide-based reverse osmosis desalination membranes. *Membrane Science and Technology*, 2016, **36(6)**: 133-138.
- [4] KIM S J, OH B S, YU H W, *et al.* Foulant characterization and distribution in spiral wound reverse osmosis membranes from different pressure vessels. *Desalination*, 2015, **370**: 44-52.
- [5] GUTMAN J, HERZBERG M, WALKER S L. Biofouling of reverse osmosis membranes: positively contributing factors of *Sphingomonas*. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48(23)**: 13941-13950.
- [6] SAIDANI H, AMAR N B, PALMERI J, *et al.* Interplay between the transport of solutes across nanofiltration membranes and the thermal properties of the thin active layer. *Langmuir*, 2010, **26(4)**: 2574-2583.
- [7] ASEFA T, MACLACHLAN M J, COOMBS N, *et al.* Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, 1999, **402(6764)**: 867-871.
- [8] CASTRICUM H L, KREITER R, VAN VEEN H M, *et al.* High-performance hybrid pervaporation membranes with superior hydrothermal and acid stability. *Journal of Membrane Science*, 2008, **324(1/2)**: 111-118.
- [9] QI H, HAN J, JIANG X L, *et al.* Preparation and hydrothermal stability of organic-inorganic hybrid silica membrane. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25(7)**: 758-764.
- [10] XU R, WANG J, KANEZASHI M, *et al.* Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis. *Langmuir*, 2011, **27(23)**: 13996-13999.
- [11] PARADIS G G, KREITER R, VAN TUEL M M A, *et al.* Amino-functionalized microporous hybrid silica membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(15)**: 7258-7264.
- [12] BARCZAK M, BOROWSKI P, DĄBROWSKI A. Structure-adsorption properties of ethylene-bridged polysilsesquioxanes and polysiloxanes functionalized with different groups. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, **347(1/2/3)**: 114-120.
- [13] XU R, IBRAHIM S M, KANEZASHI M, *et al.* New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges. *ACS applied Materials & Interfaces*, 2014, **6(12)**: 9357-9364.
- [14] NIE F Q, XU Z K, HUANG X J, *et al.* Acrylonitrile-based co-



- polymer membranes containing reactive groups: surface modification by the immobilization of poly(ethylene glycol) for improving antifouling property and biocompatibility. *Langmuir*, 2003, **19**(23): 9889–9895.
- [15] SAGLE A C, VAN WAGNER E M, JU H, *et al.* PEG-coated reverse osmosis membranes: desalination properties and fouling resistance. *Journal of Membrane Science*, 2009, **340**(1): 92–108.
- [16] HONG ANH NGO T, MORI S, THI TRAN D. Photo-induced grafting of poly(ethylene glycol) onto polyamide thin film composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, **134**(43): 45454–1–9.
- [17] ASAEDA M, YANG J, SAKOU Y. Porous silica-zirconia (50%) membranes for pervaporation of iso-propyl alcohol (IPA)/water mixtures. *Journal of chemical Engineering of Japan*, 2002, **35**(4): 365–371.
- [18] XU R, WANG J, KANEZASHI M, *et al.* Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation and gas permeation properties. *AIChE Journal*, 2013, **59**(4): 1298–1307.
- [19] GEISE G M, PARK H B, SAGLE A C, *et al.* Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination. *Journal of Membrane Science*, 2011, **369**(1/2): 130–138.
- [20] GONG G, NAGASAWA H, KANEZASHI M, *et al.* Tailoring the separation behavior of polymer-supported organosilica layered-hybrid membranes via facile post-treatment using HCl and  $\text{HN}_3$  vapors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(17): 11060–11069.
- [21] CHENG Q, ZHENG Y, YU S, *et al.* Surface modification of a commercial thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane through graft polymerization of n-isopropylacrylamide followed by acrylic acid. *Journal of Membrane Science*, 2013, **447**: 236–245.
- [22] XU R, LIN P, ZHANG Q, *et al.* Development of ethenylene-bridged organosilica membranes for desalination applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**(7): 2183–2190.