



单宁酸/二乙烯三胺五乙酸酯化层修饰的聚酰胺纳滤膜的制备及性能研究

朱德良,何家劲,唐雨欣,李江南,姬晓钰,唐红艳

(浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室; b. 纺织纤维材料与加工技术
国家地方联合工程实验室, 杭州 310018)

摘要: 为了提高纳滤膜的抗污染性能和分离性能,以亲水聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)微孔膜作为基膜,在基膜表面通过单宁酸(Tannic acid, TA)和二乙烯三胺五乙酸(Diethylenetriamine pentaacetic acid, DTPA)交联形成酯化层,再通过均苯三甲酰氯(Trimesoyl chloride, TMC)和聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)界面聚合反应制备单宁酸/二乙烯三胺五乙酸酯化层修饰的聚酰胺纳滤膜(TA/DTPA/PA纳滤膜)。分别利用扫描电子显微镜、红外光谱仪和视频水接触角仪表征 TA/DTPA/PA 纳滤膜的表面形貌、化学结构和亲水性。通过优化制备条件,制得具有良好抗污染性能和分离性能的 TA/DTPA/PA 纳滤膜。结果表明:通过酯化层的修饰,TA/DTPA/PA 纳滤膜表面变得光滑且亲水。当 TA 质量分数为 1.00%,DTPA 质量分数为 0.75%,反应时间为 15 min 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 $MgSO_4$ 的分离性能最佳,截留率为 92.6%,水通量为 $31.6 L/(m^2 \cdot h)$;与对照膜(PA 纳滤膜)相比,TA/DTPA/PA 纳滤膜截留率提升 5.1%,水通量提升 36.8%。TA/DTPA/PA 纳滤膜对牛血清白蛋白(Bovine serum albumin, BSA)的通量恢复率(Flux recovery rate, FRR)达到了 94.9%;与 PA 纳滤膜相比,TA/DTPA/PA 纳滤膜的 FRR 提升 12.4%。该研究制备的 TA/DTPA/PA 纳滤膜具有良好的抗污染性能和分离性能,并克服了传统抗污染改性方法对渗透性能带来的负面影响,在污水处理应用中具有一定的潜在优势。

关键词: 纳滤膜;界面聚合;酯化层;抗污染;分离性能;亲水性

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2025)03-0166-09

引文格式: 朱德良,何家劲,唐雨欣,等. 单宁酸/二乙烯三胺五乙酸酯化层修饰的聚酰胺纳滤膜的制备及性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):166-174.

Reference Format: ZHU Deliang, HE Jiajin, TANG Yuxin, et al. A study on the preparation and performance of polyamide nanofiltration membranes modified with tannic acid/diethylenetriamine pentaacetic acid esterification layer[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(2):166-174.

A study on the preparation and performance of polyamide nanofiltration membranes modified with tannic acid/diethylenetriamine pentaacetic acid esterification layer

ZHU Deliang, HE Jiajin, TANG Yuxin, LI Jiangnan, JI Xiaoyu, TANG Hongyan

(a. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;

b. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To enhance the antifouling properties and separation performance of nanofiltration membranes, hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) microporous membranes were utilized as the substrate, and tannic acid (TA) and diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) esterification layer was crosslinked on the surface of the substrate. Subsequently, the polyamide nanofiltration membranes modified with tannic acid/diethylenetriamine

收稿日期: 2024-07-29 网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY19B060016)

作者简介: 朱德良(1998—),男,河南开封人,硕士研究生,主要从事膜分离改性方面研究。

通信作者: 唐红艳, E-mail: hytang2004@163.com

pentaacetic acid esterification layer (TA/DTPA/PA nanofiltration membranes) were fabricated through the interfacial polymerization of trimesoyl chloride (TMC) and polyethyleneimine (PEI). The surface morphology, chemical structure, and hydrophilicity of the TA/DTPA/PA nanofiltration membranes were analyzed by using scanning electron microscope, Fourier-transform infrared spectroscopy, and video water contact angle meter. The TA/DTPA/PA nanofiltration membranes with good antifouling properties and separation performance were obtained by optimizing the preparation conditions. The results indicated that the surfaces of the TA/DTPA/PA nanofiltration membranes were smoothed and made hydrophilic through esterification modification. When the mass fraction of TA was 1.00%, the mass fraction of DTPA was 0.75%, and the reaction time was 15 min, the separation performance of the TA/DTPA/PA nanofiltration membrane MgSO_4 was found to be optimal, with a rejection rate of 92.6% and a water flux of 31.6 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$). Compared to the control membrane (PA nanofiltration membrane), the rejection rate was increased by 5.1% and the water flux was enhanced by 36.8%. The flux recovery rate (FRR) of the TA/DTPA/PA nanofiltration membrane for bovine serum albumin (BSA) was achieved at 94.9%. Compared to the PA nanofiltration membrane, the FRR was increased by 12.4%. These results indicate that the TA/DTPA/PA nanofiltration membranes possess good antifouling properties and separation performance, overcoming the negative impact on permeation performance caused by traditional antifouling modification methods, and demonstrating potential advantages in wastewater treatment applications.

Key words: nanofiltration membrane; interfacial polymerization; esterification layer; antifouling; separation performance; hydrophilicity

0 引 言

由于气候变化、严重干旱和人口增长,淡水资源短缺已成为一个全球性的问题^[1-2],迫切需要开发将海水或污染水转化为淡水资源的技术^[3]。纳滤膜凭借其运行压力小、分离精度高和成本低等优点,被广泛应用于海水淡化、污染水净化等领域^[4-6]。传统纳滤膜的制备方法包括界面聚合^[7]、层层自组装^[8]、表面接枝^[9]等。其中,通过水相胺类单体和有机相酰氯类单体之间的界面聚合反应制备聚酰胺纳滤膜,具有操作简单、工艺成熟、性能优异等特点,在水处理中应用广泛^[6,10-12]。然而,在实际的水处理中,膜污染问题不可避免。水中的无机盐、蛋白质、多糖等物质会在膜表面吸附和沉积,进而堵塞膜孔,造成膜污染,严重影响膜的使用寿命和净水效率^[13]。因此,对纳滤膜进行改性来提高抗污染性能具有重要意义^[11,14]。

产生膜污染的主要原因是水中的溶质与膜表面之间的相互作用,这些相互作用包括物理吸附、化学反应以及生物污染等多个方面。因此,通过对纳滤膜进行改性处理以减少污染物和膜表面之间的相互作用,是提高纳滤膜抗污染性能的有效方法。常用的抗污染改性大致可分为 3 类:a)在界面聚合反应后对聚酰胺层表面进行改性;b)在界面聚合反应中加入添加剂;c)在界面聚合反应前对基膜进行改性。Abdolmaleki 等^[15]将超支化聚乙烯亚胺(Hyperbranched polyethyleneimine, HBPEI)接枝到聚酰胺层表面,

提高了膜表面亲水性并降低了表面粗糙度,从而提高抗污染性能;改性膜对电泳涂料的通量恢复率(Flux recovery rate, FRR)为 90.0%。Yu 等^[16]将辣椒素衍生物添加到水相溶液中进行改性,提高了膜表面亲水性和表面负电荷,从而提高了抗污染性能;改性膜对牛血清白蛋白(Bovine serum albumin, BSA)的 FRR 为 93.6%。Mollahosseini 等^[17]将二氧化钛(TiO_2)纳米粒子涂覆在基膜表面,再进行界面聚合反应制备改性膜,通过引入 TiO_2 纳米粒子提高了膜表面的亲水性,从而提高了膜的抗污染性能。然而,上述改性方法都有不足之处:a)界面聚合反应后对聚酰胺层表面进行接枝改性会增加聚酰胺层的致密性,虽能增强聚酰胺层的选择性,但同时也降低了渗透性,进而导致分离效率下降^[18];b)界面聚合反应中加入添加剂会影响膜渗透性和选择性之间的“权衡”效应,当膜的选择性提高时,通常会导致膜的渗透性下降;反之,当膜的选择性降低时,膜的渗透性则会上升^[19];c)界面聚合反应前进行纳米粒子涂覆,需要关注纳米粒子和聚合物之间相容性的问题,这种相容性不仅决定了纳米粒子在聚合物内的均匀分布,还直接影响到最终膜的结构完整性和性能稳定性,如果相容性不佳,可能会导致膜性能的降低。因此,在提高纳滤膜抗污染性能的同时,找到一种既不影响分离性能、又能维持膜性能稳定的方法尤为重要。

界面聚合反应之前在多孔基材上引入中间层,是调节界面聚合反应和提升纳滤膜性能的有效方

法^[20]。中间层的引入可以增加水相胺单体的储存量^[21-22],降低胺单体的扩散速度并使胺单体在表面均匀分布^[23-24],同时减少聚酰胺层侵入膜孔,形成更致密、更薄且更均匀的聚酰胺层^[21]。Gong 等^[25]以碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)作为中间层,通过界面聚合反应制备得到改性膜;中间层可以调节聚酰胺层的厚度和孔径,改性膜的纯水通量达到 21.0 L/(m²·h·bar),对 Na₂SO₄ 截留率为 98.3%。Xue 等^[26]通过在基膜表面刷涂 MXene 纳米片,并随后进行界面聚合反应,成功制备了纳滤膜, MXene 纳米片的引入增加了膜表面的亲水性,从而提高了纳滤膜的抗污染性能。尽管无机中间层能够提高膜的亲水性并增强抗污染性能,但无机中间层与聚合物之间相容性差,容易浸出^[27-28]。因此,亟需开发一种新型结构中间层以提高纳滤膜的性能。

单宁酸(Tannic acid, TA)和二乙烯三胺五乙酸(Diethylenetriamine pentaacetic acid, DTPA)富含多种亲水基团,能够显著提升膜的亲水性;亲水聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)具有优异的化学稳定性。在界面聚合反应前引入 TA/DTPA 酯化层,不仅可以改善膜表面亲水性,还能有效调节界面聚合反应,进而优化膜的性能。本文以 PVDF 为基膜,通过 TA 和 DTPA 在基膜上交联形成酯化层,然后通过聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)和均苯三甲酰氯(Trimesoyl chloride, TMC)在酯化层表面进行界面聚合反应,制备了单宁酸/二乙烯三胺五乙酸酯化层修饰的聚酰胺纳滤膜(TA/DTPA/PA 纳滤膜);通过红外光谱仪、扫描电子显微镜和水接触角仪等对 TA/DTPA/PA 纳滤膜进行表征,探究 TA 质量分数、DTPA 质量分数和反应时间对 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的影响;在此基础上优化了制备条件,制备得到性能良好的 TA/DTPA/PA 纳滤膜。本文制备了一种性能良好的纳滤膜,为通过引入中间层改性制备良好抗污染性能和分离性能的纳滤膜提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

PVDF 微孔膜,平均孔径 0.22 μm,购自江苏南通龙津膜业科技有限公司;PEI(重均分子量 1800)、TMC(质量分数 98.0%)、TA(质量分数 95.0%)、DTPA(质量分数 99.0%)、十二烷基硫酸钠(SDS,质量分数 99.0%)、MgSO₄ (AR)、BSA(质量分数 98.0%)、正己烷(*n*-Hexane,体积分数 97.0%)、三

乙胺(TEA,体积分数 99.0%)、磷酸二氢钾(KH₂PO₄,质量分数 99.5%)、氢氧化钠(NaOH,质量分数 97.0%),均购自阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Ultra 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司公司);Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,美国赛默飞公司);JY-82B 型视频接触角仪(河北承德鼎盛试验机设备有限公司);KQ5200B 型超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司);JA2003 型电子天平(上海安亭电子仪器厂);DSS-307 雷磁电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司);DHG-9073A 型鼓风干燥箱(上海精其仪器有限公司)。

1.3 纳滤膜的制备

1.3.1 对照膜的制备

为了研究酯化层对纳滤膜性能的影响,制备不含酯化层的对照膜(PA 纳滤膜)进行试验。PA 纳滤膜的制备条件见参考文献[6, 29],制膜具体步骤如下:将亲水 PVDF 微孔膜置于质量分数为 1.00% 的 PEI 溶液中,浸泡 5 min,取出膜,并去除表面残留的溶液;然后将膜浸入质量分数为 0.60% TMC 的正己烷溶液中,浸泡 90 s 后再取出;最后将反应后的膜置于 70 °C 的烘箱中热处理 10 min,得到 PA 纳滤膜。PEI 和 TMC 反应式如图 1 所示。

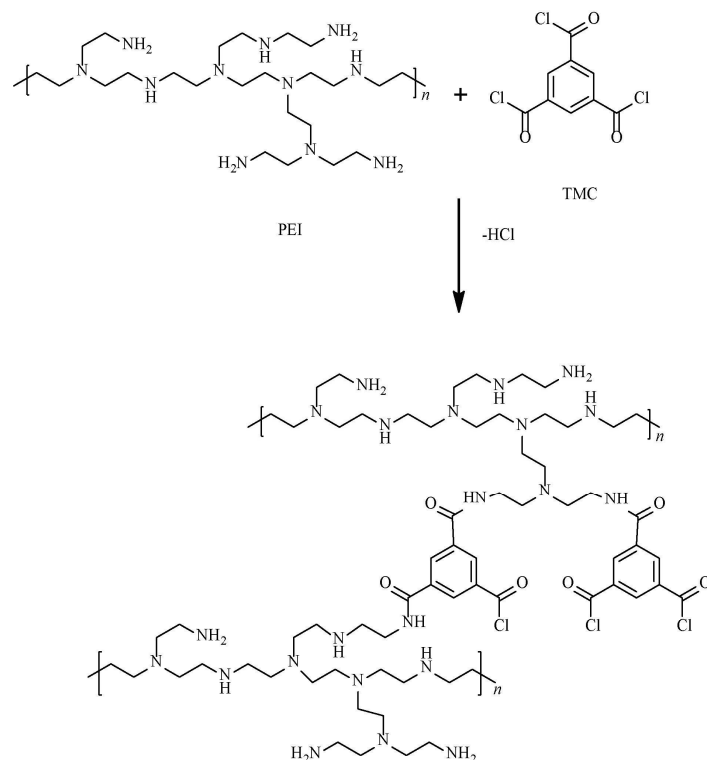


图 1 PEI 和 TMC 的反应式

1.3.2 TA/DTPA/PA 纳滤膜的制备

将亲水 PVDF 微孔膜置于质量分数为 0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50% 的 TA 溶液中浸

泡 5 min, 取出后去除膜表面多余的 TA 溶液。然后将膜浸入到质量分数为 0.50%、0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50% 的 DTPA 溶液中, 分别反应 5、10、15、20 min 和 25 min, 然后置于 70 °C 的烘箱中进行 10 min 的热处理, 得到 TA/DTPA 中间层膜。按照 1.3.1 所述的步骤重复进行界面聚合反应, 得到 TA/DTPA/PA 纳滤膜。TA 和 DTPA 反应式如图 2 所示。

1.4 测试与表征

1.4.1 膜表面化学结构表征

采用 FTIR 测试亲水 PVDF 基膜、PA 纳滤膜、TA/DTPA 中间层膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的表面化学结构, 扫描范围 4000~500 cm^{-1} 。

1.4.2 膜表面及截面形貌表征

采用 SEM 观察亲水 PVDF 基膜、PA 纳滤膜、TA/DTPA 中间层膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的表面形貌以及 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的截面形貌, 将样品裁剪贴在电镜台上, 镀金后置于

电镜室观察。

1.4.3 膜亲水性测试

采用视频接触角仪测试亲水 PVDF 基膜、PA 纳滤膜、TA/DTPA 中间层膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜表面的水接触角, 观察其亲水性能。每张膜的水接触角测量 5 次, 取平均值。

1.4.4 膜分离性能测试

通过自制错流装置(见图 3)测试不同膜的分离性能。测试条件: 进料液 MgSO_4 质量浓度 1.0 g/L, 温度 25 °C, 压力 0.4 MPa, 有效过滤面积 19.63 cm^2 。在测试前需要用去离子水在 0.4 MPa 压力下预压 30 min, 使膜在测试中保持稳定状态。水通量(J)和盐截留率(R)分别按式(1)和式(2)计算:

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

其中: V 为渗透液的体积, L; A 为有效过滤面积, m^2 ; Δt 为渗透时间, h。

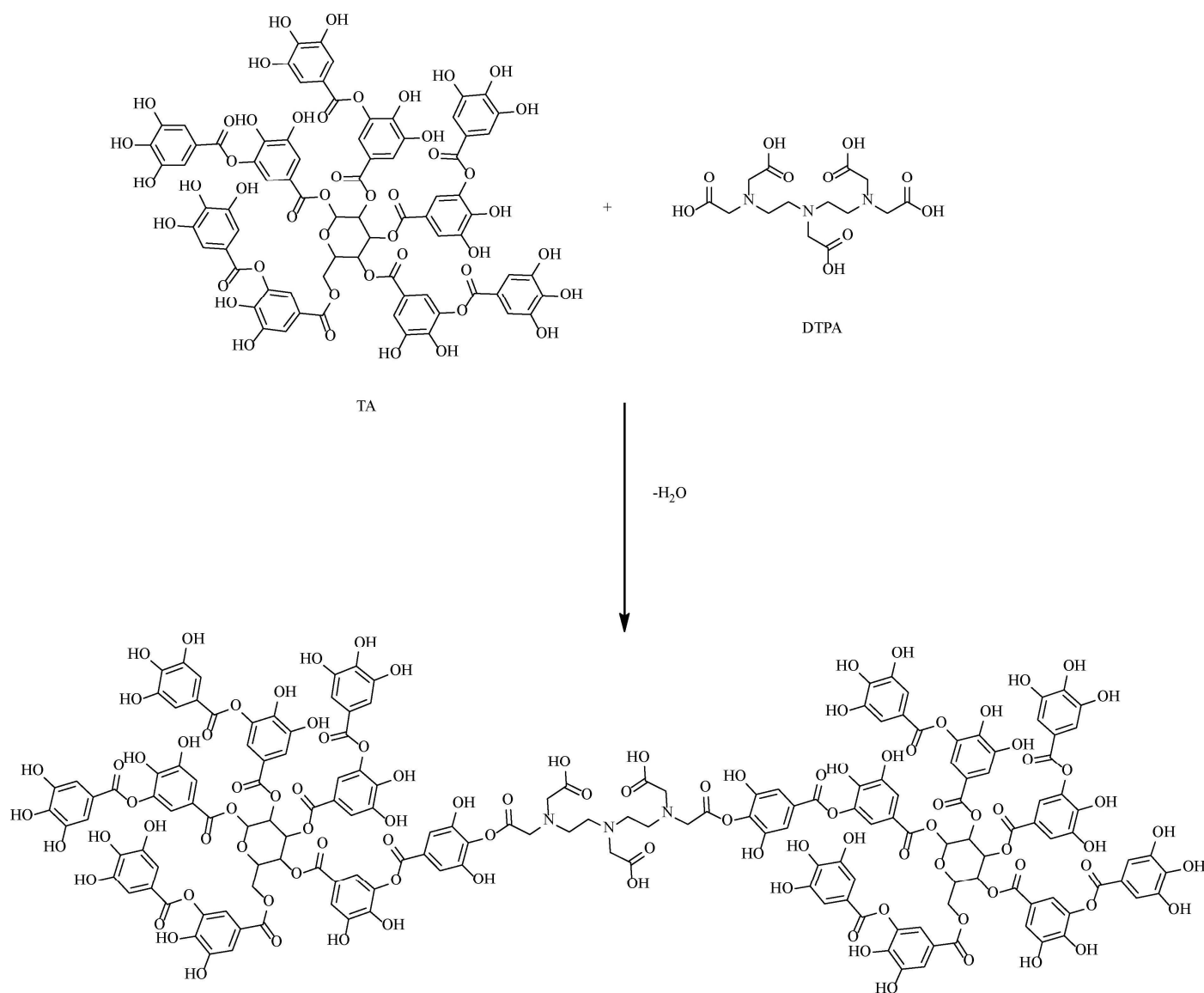


图 2 TA 和 DTPA 的反应式

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

其中: C_p 为渗透液的质量浓度, g/L; C_f 为进料液的质量浓度, g/L。

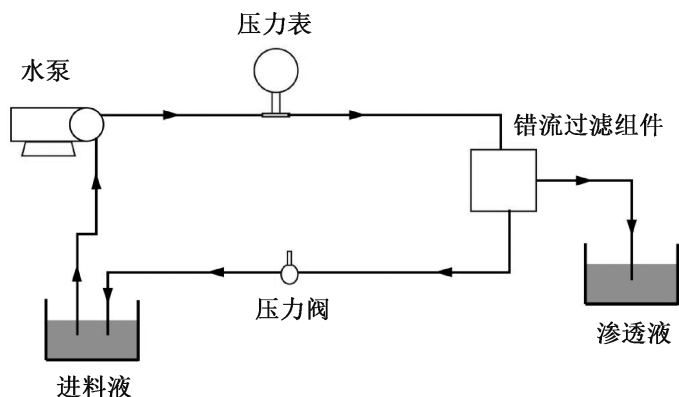


图3 自制错流装置的运行原理示意图

1.4.5 膜抗污染性能测试

采用自制错流装置对不同膜的抗污染性能进行测试。测试条件: 污染物 BSA 溶液质量浓度 0.2 g/L, 温度 25 °C, 压力 0.4 MPa。测试流程如下: 将膜置于 0.5 MPa 的去离子水中预压 30 min, 预压结束后, 将压力降至 0.4 MPa, 测量去离子水在 30 min 内渗透液的质量, 并计算出水通量 J_{w1} ; 将压力降至 0, 将进料液替换成 BSA 溶液, 并重新升压至 0.4 MPa, 测量 BSA 溶液在 30 min 内渗透液的质量, 计算 BSA 通量 J_p ; 再将压力降至 0, 用去离子水冲洗 30 min, 并使用去离子水作为进料液测量 30 min 内渗透液的质量, 计算清洗后的水通量 J_{w2} 。通量恢复率(F_R)、通量衰减率(D_t)、可逆通量衰减率(D_r)和不可逆通量衰减率(D_{ir})分别通过式(3)~(6)计算:

$$F_R/\% = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3)$$

$$D_t/\% = \frac{J_{w1} - J_p}{J_{w1}} \times 100 \quad (4)$$

$$D_r/\% = \frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \times 100 \quad (5)$$

$$D_{ir}/\% = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (6)$$

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图4为亲水PVDF基膜、PA纳滤膜、TA/DTPA中间层膜和TA/DTPA/PA纳滤膜的表面化学结构分析。从图4中可以看出: PA纳滤膜相较于亲水PVDF膜在 1560 cm^{-1} 处出现新特征峰, 这对应聚酰胺基团中的氨基^[18,30], 说明 PEI 和 TMC 在基膜表面发生界面聚合反应, 生成聚酰胺

层; TA/DTPA 中间层膜相较于亲水 PVDF 膜在 1730 cm^{-1} 处出现新特征峰, 这对应酯基中的羰基, 说明 TA 和 DTPA 在基膜表面发生反应生成酯化层; TA/DTPA/PA 纳滤膜相较于 TA/DTPA 中间层膜在 1560 cm^{-1} 处出现新峰, 表明 PEI 和 TMC 在酯化层表面反应生成聚酰胺层。以上结果表明本文成功制备 TA/DTPA/PA 纳滤膜。

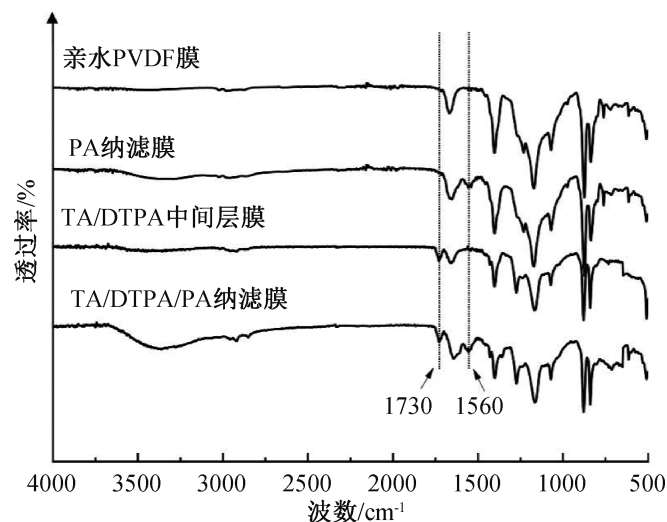


图4 不同膜的红外谱图

2.2 膜表面和截面形貌分析

图5为亲水PVDF基膜、PA纳滤膜、TA/DTPA中间层膜和TA/DTPA/PA纳滤膜的表面SEM图像, 以及PA纳滤膜和TA/DTPA/PA纳滤膜的截面SEM图像。从图5(a)~(d)可以看出: 亲水PVDF基膜表面孔隙率较高; PA纳滤膜表面存在结节状和条状凸起, 这是 PEI 和 TMC 反应形成聚酰胺层的典型形貌; TA/DTPA 中间层膜相较于亲水PVDF基膜表面孔径明显缩小, 这表明酯化层能够有效缩小膜表面孔径; 而 TA/DTPA/PA 纳滤膜表面结节状和条状凸起相较于 PA 纳滤膜有明显减少, 这是因为酯化层缩小了膜表面孔径, 使胺单体在膜表面的分布更加均匀^[23-24], 并且能使聚酰胺层沿着酯化层形成, 减少了聚酰胺层对基材膜孔的侵入, 从而形成更光滑的聚酰胺层, 因此 TA/DTPA/PA 纳滤膜具有较好的抗污染性能。图5(d)~(e)显示: PA 纳滤膜的分离层厚度约为 335.1 nm, 而 TA/DTPA/PA 纳滤膜的分离层厚度约为 458.2 nm, 这是因为酯化层增加了分离层的厚度, 使得 TA/DTPA/PA 纳滤膜的分离层厚度相较于 PA 纳滤膜略有增加。

2.3 水接触角分析

亲水性是影响膜抗污染性能和渗透性能的重要参数。图6为亲水PVDF基膜、TA/DTPA中间层膜、PA纳滤膜和TA/DTPA/PA纳滤膜的水接触角,

从图 6 可以看出:TA/DTPA 中间层膜的水接触角相较于亲水 PVDF 膜有一定下降,这是由于酯化层中拥有丰富的亲水基团(—COOH 、 —OH),使膜表面的亲水性得到提高;PA 纳滤膜的水接触角相较于亲水

PVDF 膜有一定上升,这是由于生成的聚酰胺层使膜表面亲水性略有下降;相较于 PA 纳滤膜,TA/DTPA/PA 纳滤膜的水接触角有明显下降,这是由于酯化层中的亲水基团提高了膜表面的亲水性。

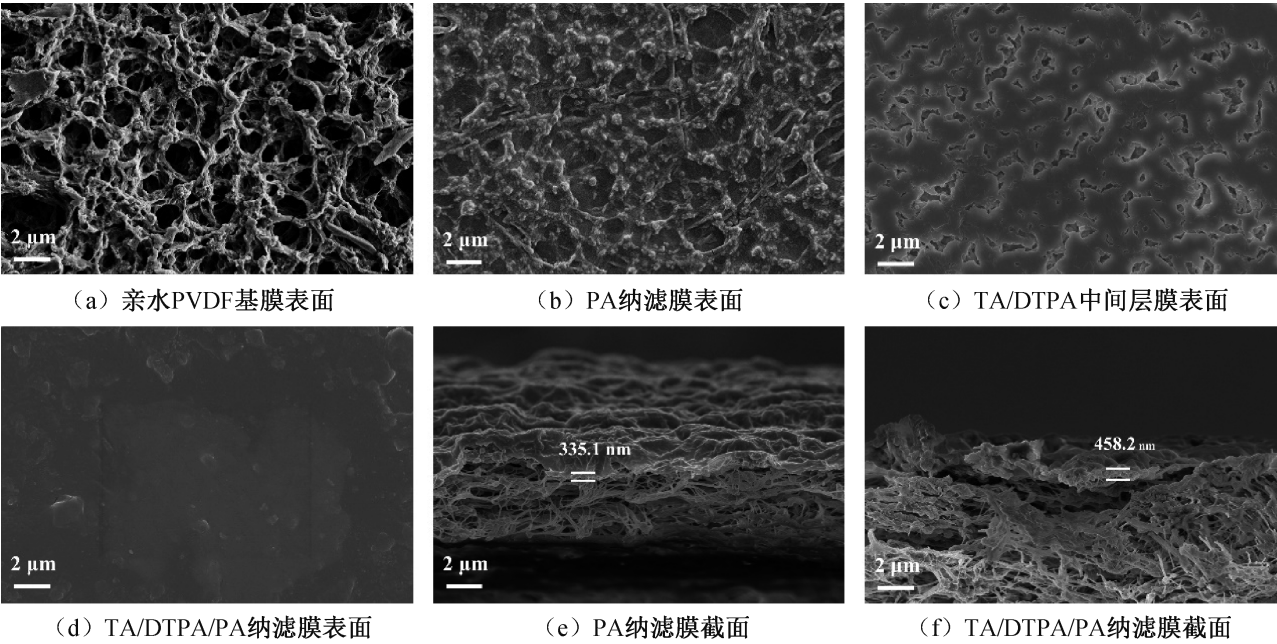


图 5 不同膜的 SEM 图像(5000×)

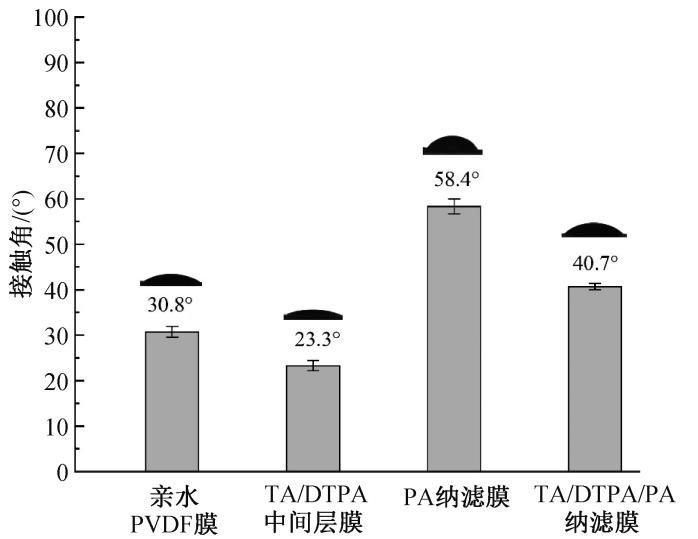


图 6 不同膜的水接触角

2.4 制备条件对分离性能的影响

2.4.1 TA 质量分数对纳滤膜分离性能的影响

图 7 为 TA 质量分数与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线。图 7 显示:随着 TA 质量分数的增加,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率先上升后趋于稳定,而水通量则呈现先上升后下降趋势;当 TA 质量分数为 1.00% 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率为 92.6%,水通量为 $31.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;继续增加 TA 质量分数至 1.50% 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜的截留率为 92.9%,但水通量下降至 $26.9 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这是因为当 TA 质量分数低于 1.00% 时,随着 TA 质量分数

的增加,参与反应的 TA 单体数量随之增加,导致酯化层的交联度增大,从而提高了膜的亲水性;亲水性的增加不仅能够提高渗透性,使水通量上升,还能在界面聚合反应中聚集更多的 PEI 单体,形成更为致密的聚酰胺层,进而提高截留率^[31];此外,酯化层还能调节界面聚合反应,并减少聚酰胺层对膜孔的侵入,形成更薄的聚酰胺层,从而降低水的传输阻力,提高渗透性能^[32];当 TA 质量分数高于 1.00% 时,过高的 TA 质量分数会加快反应速率,使形成的酯化层交联度增大,导致水通量下降。综合考虑 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量,TA 最佳质量分数为 1.00%。

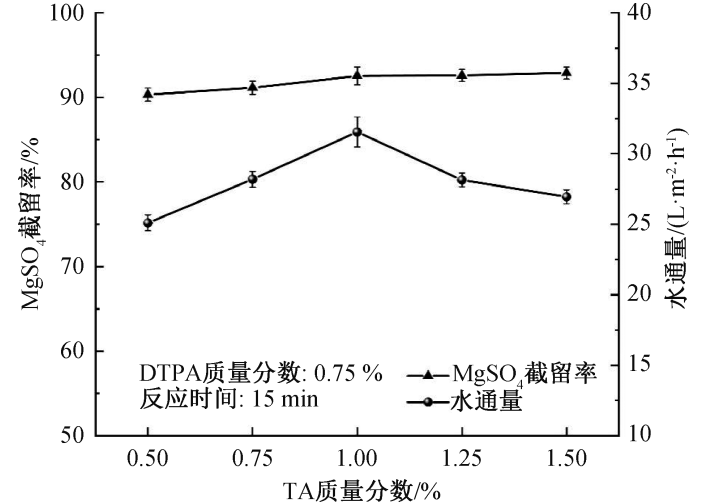


图 7 TA 质量分数与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线

2.4.2 DTPA 质量分数对纳滤膜分离性能的影响

DTPA 质量分数与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线如图 8 所示。从图 8 可知:当 DTPA 质量分数从 0.50% 增加到 0.75% 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量均呈上升趋势;当 DTPA 质量分数为 0.75% 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量分别为 92.6% 和 $31.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;当进一步增加 DTPA 质量分数至 1.50% 时,截留率和水通量分别为 93.3% 和 $23.7 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这是由于当 DTPA 质量分数不超过 0.75% 时,增加 DTPA 质量分数会增加单体参与反应的数量,这导致酯化层交联度变大,增加了膜表面亲水性,并减少了聚酰胺层对膜孔的侵入,形成更薄的聚酰胺层和更亲水的膜表面,因此水通量上升;亲水性的提高利于界面聚合反应中 PEI 单体的聚集,形成更致密的聚酰胺层,因此,TA/DTPA/PA 纳滤膜的截留率上升;当 DTPA 质量分数超过 0.75% 时,过高的 DTPA 质量分数会加快反应速率,增大酯化层的交联度,最终导致水通量下降。综合考虑 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量,DTPA 最佳质量分数为 0.75%。

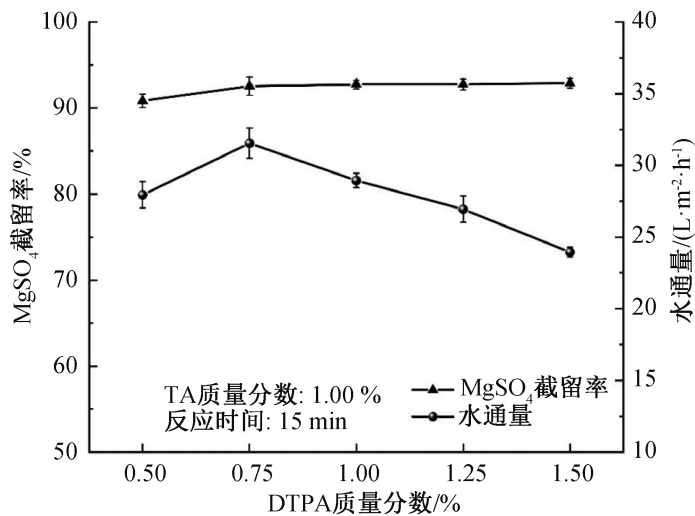


图 8 DTPA 质量分数与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线

2.4.3 反应时间对纳滤膜分离性能的影响

图 9 为反应时间与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线。从图 9 可知:随着反应时间的延长,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量均先上升,然后趋于稳定,当反应时间达到 15 min 时,纳滤膜的截留率和水通量达到最佳水平,这是因为在反应初始阶段,随着时间的延长,更多的 TA 和 DTPA 参与了反应,增加了酯化层的交联度,使截留率和水通量上升;当反应时间达到 15 min 时,TA 和 DTPA 的反应基本完全,继续增

加反应时间基本不会增加酯化层的交联度,因此截留率和水通量基本保持不变。综合考虑 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率和水通量,15 min 是 TA 和 DTPA 最佳的反应时间。

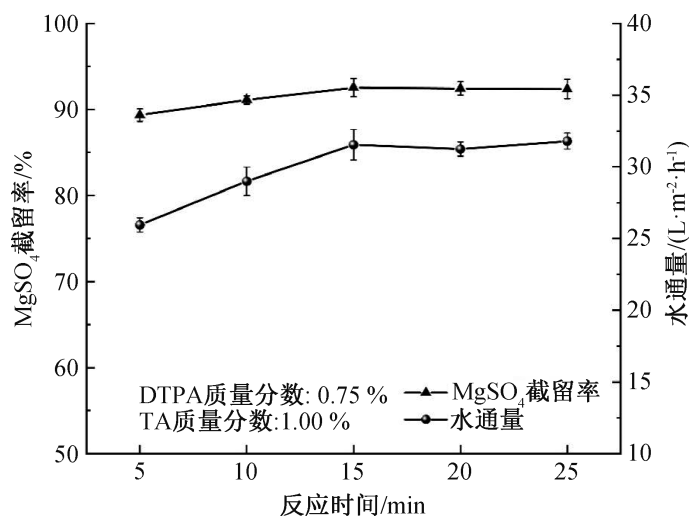


图 9 反应时间与 TA/DTPA/PA 纳滤膜分离性能的关系曲线

2.5 纳滤膜的分离性能测试

图 10 为 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的分离性能对比图。图 10 显示:PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 MgSO_4 的截留率分别为 87.5% 和 92.6%,水通量分别为 $23.1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $31.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,可以看出相较于 PA 纳滤膜,TA/DTPA/PA 纳滤膜的截留率和水通量均有提升,这一现象可能是由于 TA 与 DTPA 反应生成的酯化层含有较多的亲水基团,提高了膜表面的亲水性。亲水性不仅能够提高渗透性,使水通量上升,还可以在界面聚合过程中吸附更多的水相单体,形成更致密的分离层,从而提高截留率。此外,酯化层还能减少聚酰胺层对膜孔的侵入,形成更薄的聚酰胺层,降低水的传输阻力,从而使水通量上升。因此,TA/DTPA/PA 纳滤膜具有良好的分离性能。

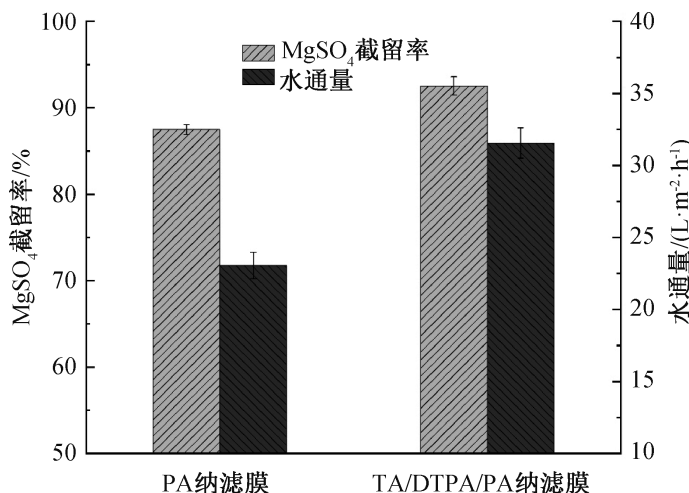


图 10 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的分离性能对比图

2.6 纳滤膜的抗污染性能测试

图 11 为 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的抗污染性能对比图。从图 11 可知:PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜对 BSA 的 FRR 分别为 82.5%和 94.9%,相比于 PA 纳滤膜,TA/DTPA/PA 纳滤膜对 BSA 的 FRR 有明显增加,这是由于酯化层中丰富的一OH 和—COOH 基团提高了 TA/DTPA/PA 纳滤膜的亲水性,使膜表面形成水合保护层,削弱了污染物的吸附作用^[33]。同时,酯化层还能调节界面聚合反应,使膜表面更加光滑,减少了污染物和膜表面的接触面积,从而提高了膜的抗污染性能。综上所述,TA/DTPA/PA 纳滤膜具有优异的抗污染性能。

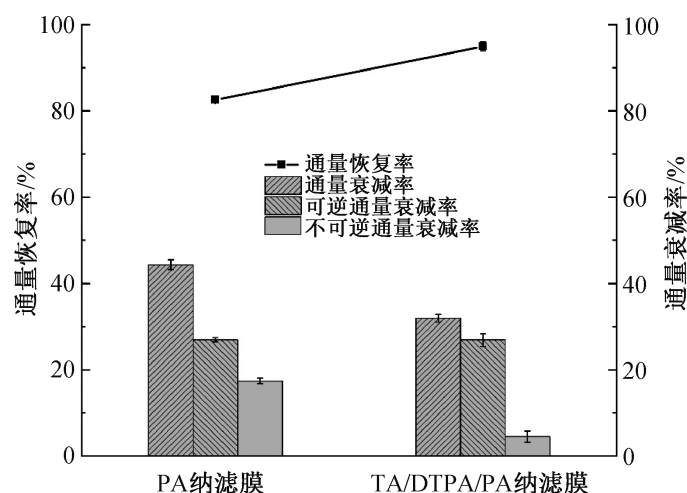


图 11 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的抗污染性能对比图

3 结 论

本文以 TA 和 DTPA 作为改性单体,将酯化层引入到 PA 纳滤膜内部,制备了具有良好的抗污染性能和分离性能的 TA/DTPA/PA 纳滤膜,探讨了 TA 质量分数、DTPA 质量分数和反应时间对膜分离性能的影响,并对 PA 纳滤膜和 TA/DTPA/PA 纳滤膜的结构和性能进行了表征和测试,得到主要结论如下:

a)酯化层通过调节界面聚合反应,使得 TA/DTPA/PA 纳滤膜的表面相比于 PA 纳滤膜更加光滑。

b)通过酯化层的修饰,TA/DTPA/PA 纳滤膜的表面亲水性明显提高,接触角降至 40.7°,低于 PA 纳滤膜的 58.4°。

c)当 TA 质量分数为 1.00%,DTPA 质量分数为 0.75%,反应时间为 15 min 时,TA/DTPA/PA 纳滤膜的分离性能达到最佳,对 MgSO_4 的截留率

达到了 92.6%,水通量为 31.6 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$);相比于 PA 纳滤膜,其截留率提高了 5.1%,水通量增加了 36.8%。

d)TA/DTPA/PA 纳滤膜具有良好的抗污染性能,对 BSA 的 FRR 达到了 94.9%;相比于 PA 纳滤膜,FRR 提升了 12.4%。

本文通过酯化层的修饰,提升了 TA/DTPA/PA 纳滤膜的抗污染性能,并改善了其分离性能,成功克服了传统抗污染改性可能对膜渗透性能带来的不利影响。这一改性策略在界面聚合反应前引入了富含亲水基团的酯化层,不仅优化了聚酰胺层的形成过程,还增强了膜的亲水性与抗污染性能,展现出良好的应用前景。研究结果为纳滤膜在水处理领域中的进一步优化提供了一定的参考。

参考文献:

- [1] Li S L, Guan Y X, Qin Y W, et al. An antifouling loose nanofiltration membrane prepared by cross-linking HPAN ultrafiltration membrane with zwitterionic polymer PEI-CA for efficient dye desalination[J]. Desalination, 2023, 549: 116354.
- [2] Rich D, Andiroglu E, Gallo K, et al. A review of water reuse applications and effluent standards in response to water scarcity [J]. Water Security, 2023, 20: 100154.
- [3] Mittal A, Brajpuriya R, Gupta R. Solar steam generation using hybrid nanomaterials to address global environmental pollution and water shortage crisis[J]. Materials Today Sustainability, 2023, 21: 100319.
- [4] Song J L, Xu D L, Luo X S, et al. In-situ assembled amino-quinone network of nanofiltration membrane for simultaneously enhanced trace organic contaminants separation and antifouling properties [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 661: 120891.
- [5] Iulianelli A, Drioli E. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 206: 106464.
- [6] 段国波,唐红艳,郭玉海. 荷正电聚四氟乙烯复合纳滤膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(7): 184-190.
- [7] Wu H H, Zhao H Y, Lin Y K, et al. Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 672: 121468.
- [8] Dong C J, He R R, Xu S S, et al. Layer-by-layer (LBL) hollow fiber nanofiltration membranes for seawater treatment: Ion rejection[J]. Desalination, 2022, 534: 115793.
- [9] Ren J, Xia W W, Feng X, et al. Surface modification of PVDF membrane by sulfonated chitosan for enhanced anti-fouling

- property via PDA coating layer[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 130981.
- [10] Zhou M Y, Chen J C, Zhou W J, et al. Developing composite nanofiltration membranes with highly stable antifouling property based on hydrophilic roughness[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117799.
- [11] Tang H Y, He J, Hao L T, et al. Developing nanofiltration membrane based on microporous poly(tetrafluoroethylene) substrates by bi-stretching process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 612-622.
- [12] Freger V, Ramon G Z. Polyamide desalination membranes: Formation, structure, and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 122: 101451.
- [13] Bai T, Zhao K Y, Lu Z J, et al. Simple fabrication of Cu^{2+} doped calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling and antibacterial properties[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(3): 1051-1054.
- [14] 孙娟, 唐红艳, 周文进, 等. 耐氯聚酰胺复合纳滤膜的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(9): 157-164.
- [15] Abdolmaleki H R, Mousavi S A, Heydari H. Novel positively charged PVDF/SPES membranes surface grafted by hyperbranched polyethyleneimine (HBPEI): Fabrication, characterization, antifouling properties, and performance on the removal of cationic E-coat paint[J]. *Polymer Testing*, 2023, 122: 108020.
- [16] Yu H Y, Xu L, Luo Y P, et al. Preparation of highly permeable and selective nanofiltration membranes with antifouling properties by introducing the capsaicin derivative into polyamide thin selective layer by bidirectional interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121569.
- [17] Mollahosseini A, Rahimpour A. Interfacially polymerized thin film nanofiltration membranes on TiO_2 coated polysulfone substrate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 1261-1268.
- [18] Qian G C, Zhu D L, Li J N, et al. A facile strategy to develop highly stable antifouling NF membranes with chlorine resistance based on polyamide-sulfonamide active layer[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 110146.
- [19] Hu A R, Liu Y L, Zheng J F, et al. Tailoring properties and performance of thin-film composite membranes by salt additives for water treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2023, 234: 119821.
- [20] Lau W J, Lai G S, Li J X, et al. Development of microporous substrates of polyamide thin film composite membranes for pressure-driven and osmotically-driven membrane processes: A review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77: 25-59.
- [21] Yang Z, Zhou Z W, Guo H, et al. Tannic acid/ Fe^{3+} nanoscaffold for interfacial polymerization: toward enhanced nanofiltration performance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9341-9349.
- [22] Yang X, Du Y, Zhang X, et al. Nanofiltration membrane with a mussel-inspired interlayer for improved permeation performance[J]. *Langmuir*, 2017, 33(9): 2318-2324.
- [23] Zhao W, Liu H Y, 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 Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34464-34474.
- [24] Wang Z Y, Wang Z X, Lin S H, et al. Nanoparticle-templated nanofiltration membranes for ultrahigh performance desalination[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2004.
- [25] Gong G H, Wang P, Zhou Z Y, et al. New insights into the role of an interlayer for the fabrication of highly selective and permeable thin-film composite nanofiltration membrane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(7): 7349-7356.
- [26] Xue Q, Meng W Q, Zhu J Y, et al. Constructing carboxylated MXene interlayer in polyamide nanofiltration membrane for enhancing perm-selectivity and antifouling performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121860.
- [27] Lan H L, Zhai Y X, Chen K, et al. Fabrication of high performance nanofiltration membrane by construction of Noria based nanoparticles interlayer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 290: 120781.
- [28] 陈忠岩, 谢全灵, 于桐, 等. 基于中间层策略构筑高性能聚酰胺复合膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2023, 37(21): 255-267.
- [29] 黄宁欣, 陈俊超, 唐红艳. PDMS对PEI/TMC复合纳滤膜结构和性能的影响[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 43(4): 506-511.
- [30] Li Y, Li J N, Zhu D L, et al. Facile dual-functionalization of NF membranes with excellent chlorine resistance and good antifouling property by in situ grafting of zwitterions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123660.
- [31] Ji C H, Zhai Z, Jiang C, et al. Recent advances in high-performance TFC membranes: A review of the functional interlayers[J]. *Desalination*, 2021, 500: 114869.
- [32] Dai R B, Li J Y, Wang Z W. Constructing interlayer to tailor structure and performance of thin-film composite polyamide membranes: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 282: 102204.
- [33] Zhu Z M, Zhou X, Zhang R, et al. Antifouling modification of PVDF membranes via incorporating positive-charge tuned quaternized chitosan magnetic particles [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109192.