

基于 PIP-DEA-TMC 界面聚合体系制备 内压式中空纤维复合纳滤膜

杨林涛^{1,2}, 康国栋², 于海军², 李韵浩², 刘明^{1*}, 曹义鸣^{2*}

(1. 大连交通大学 材料科学与工程学院, 大连 116028;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 采用非溶剂致相分离法(NIPS)制备了聚醚砜(PESU)中空纤维底膜,并选择哌嗪(PIP)和具有良好亲水性的二乙醇胺(DEA)作为水相单体,与均苯三酰氯(TMC)通过界面聚合(IP)在 PESU 底膜内表面形成聚酰胺分离层。利用 ATR-FTIR、XPS、SEM、Zeta 电位测定仪和水接触角测定仪对膜进行表征,并考察水相中 DEA 含量对纳滤膜分离性能的影响。结果表明,DEA 成功引入聚酰胺分离层中,随着其比例的提高,聚酰胺分离层的表面形貌发生显著改变;分离层厚度减小,膜表面所带负电荷减少;亲水性和水通量提升。最佳水相组成为:DEA 质量分数为 1.2%,PIP 质量分数为 0.8%,此时纯水通量为 67.0 L/(m²·h),达到未加入 DEA 膜的 1.74 倍,截留分子量(MWCO)为 1 605 Da,其对 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl 的截留率分别为 91.2%、86.4%、38.1%、25.4%,160 h 连续过滤测试显示膜性能稳定。

关键词: 界面聚合; 二乙醇胺; 内压式中空纤维纳滤膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0056-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.006

膜分离技术作为一种高效、节能的手段,在饮用水处理、工业废水处理、食品工业、制药工业等领域具有极其广泛的应用^[1-3]。纳滤技术具有操作简单、能耗低、污染小等优点^[4],但到目前为止,大多数纳滤膜以平板膜为主,并非中空纤维膜^[5]。与平板膜相比,中空纤维膜每根膜丝之间相互独立,易于检测和修补损坏的膜丝^[6-7],且中空纤维膜具有自支撑结构、易放大、高填充密度等优点^[8],因此近年来受到广泛的关注。中空纤维纳滤膜可分为内压式与外压式^[9],与外压式相比,内压式设计具有更好的水力流

动条件、更低的浓差极化程度和结垢倾向^[10-12],同时分离层位于膜丝内侧,在制膜、操作和储存过程中对分离层具有保护作用^[13]。

中空纤维纳滤膜可利用相转化法^[14]、界面聚合(IP)^[15]等制备。前者可采用纤维素、纤维素衍生物等天然高分子制备,但这类材料的化学键在极端 pH 下易水解,且热稳定性和机械强度较低。后者通常采用相转化法制备中空纤维基膜,然后以哌嗪(PIP)、间苯二胺(MPD)等为水相单体,以均苯三酰氯(TMC)、间苯二酰氯(IPC)等为油相单体,在中空

收稿日期: 2025-07-31; 修改稿收到日期: 2025-09-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金计划博士科研启动项目(2024-BSBA-33)

第一作者简介: 杨林涛(2000-),男,贵州铜仁人,硕士研究生,主要研究方向为膜分离技术。*通讯作者,刘明, E-mail: liuming@djtu.edu.cn; 曹义鸣, E-mail: ymcao@dicp.ac.cn

引用本文: 杨林涛,康国栋,于海军,等. 基于 PIP-DEA-TMC 界面聚合体系制备内压式中空纤维复合纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 56-66, 87.

Citation: Yang L T, Kang G D, Yu H J, *et al.* Preparation of internal pressure hollow fiber composite nanofiltration membranes based on the PIP-DEA-TMC interfacial polymerization system[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(1): 56-66, 87.

纤维膜内表面或外表面通过界面聚合制备而成^[16]。与平板膜相比,内压式中空纤维纳滤膜通过 IP 过程制备较为困难,中空纤维膜内表面空间狭窄,不利于水相单体的扩散,且不利于排除多余的水相溶液,因此在 IP 过程中易形成缺陷,使分离性能恶化^[17]。

Wang 等^[18-19]采用共挤出法制备了聚醚砜(PESU)/聚酰亚胺(PI)双层中空纤维膜,随后对其分离层进行聚电解质改性,优化后的膜孔径为 0.46 nm,渗透通量为 91 L/(m²·h·MPa),对镁、钙离子的截留率为 93%~95%。Emonds 等^[20]采用聚乙烯亚胺(PEI)/PESU 共混挤出后与对苯乙磺酸钠(PSS)和戊二醛(GA)进行交联反应,制备的聚电解质中空纤维纳滤膜 MWCO 为 280 Da,但纯水渗透系数(PWP)仅为 14 L/(m²·h·MPa)。王蓉研究团队^[12]使用环己烷吹扫过量的 PEI 溶液后与 TMC 油相界面聚合,制备的中空纤维纳滤膜在 0.2 MPa 下的水通量约为 20 L/(m²·h),对 Mg²⁺和 Ca²⁺离子的截留率约为 90%。

乙二醇胺(DEA)是一种来源广泛、成本低、生产技术成熟的化工原料,具有毒性低、环境污染小等优点。在 IP 过程中,DEA 的仲氨基(—NH—)可与

酰氯缩聚形成聚酰胺层(如图 1 所示),而其羟基(—OH)能提升分离层的亲水性,使膜具有更好的水通量和抗污染性能^[21]。本研究采用沃顿科技提供的 PESU,通过干喷湿纺相转化法制备中空纤维底膜。使用 PIP/DEA 作为水相,TMC 作为油相在中空纤维膜内表面进行界面聚合制备纳滤膜。通过 ATR-FTIR 和 XPS 分析聚酰胺层的化学结构,SEM 观察表面形貌,并测试膜的水通量及盐截留率。

1 实验部分

1.1 材料

聚醚砜(PESU),由沃顿科技股份有限公司提供;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、丙三醇,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),优级纯,国药集团;均苯三酰氯(TMC),98%,迈瑞尔;正己烷,97%,麦克林;哌嗪(PIP)、乙二醇胺(DEA)、碘、碘化钾、硼酸、聚乙二醇(PEG200、PEG400、PEG600、PEG800、PEG1000、PEG1500、PEG2000)、硫酸钠、硫酸镁、氯化镁、氯化钠,均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;去离子水,实验室自制。

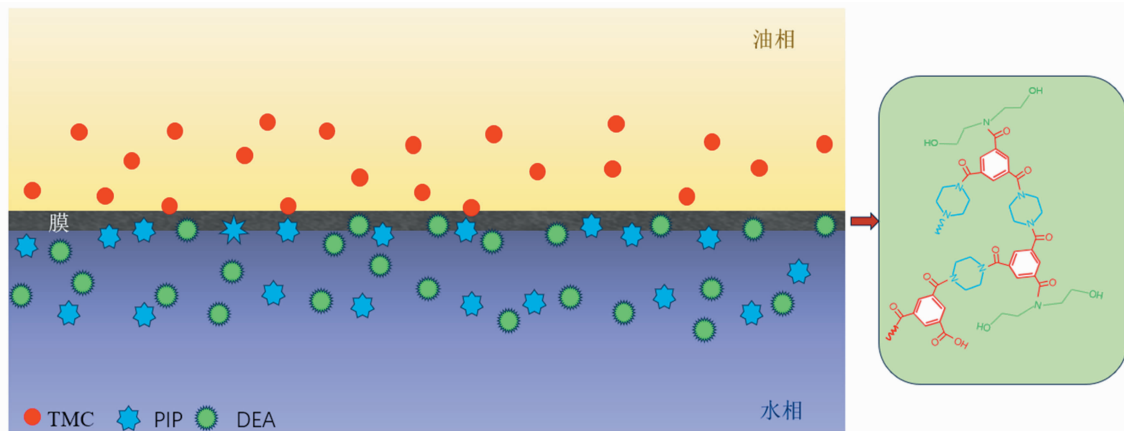


图 1 水相中引入 DEA 生成聚酰胺层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the introduction of DEA into the aqueous phase to generate a polyamide layer

1.2 实验方法

1.2.1 中空纤维底膜的制备

PESU 粉末置于 80 °C 的真空烘箱中干燥处理 24 h 后,将 PESU(20%,质量分数)和 PVP(2%,质量分数)加入含有 DMAc 的三口烧瓶中,使用 70 °C 油浴搅拌 12 h,得到均匀的铸膜液。将铸膜液倒入纺丝罐中真空脱泡 12 h,随后通过齿轮泵和芯液泵将铸膜液和芯液同时挤出通过纺丝喷头,经过一段

空气间隙后依次进入凝胶浴和冲洗浴,最后缠绕在收集装置上,具体纺丝参数见表 1。所得膜丝在流动的去离子水中浸泡 48 h 以去除残余溶剂。随后使用 30%(质量分数)的丙三醇浸泡膜丝 24 h,最后在室温下干燥备用。

1.2.2 界面聚合制备中空纤维纳滤膜

将 4 根有效长度为 12 cm 的膜丝封装在 PVC 管中,两端用环氧树脂浇铸。待环氧树脂固化后将

膜组件浸泡在流动的去离子水中 24 h, 置换膜丝表面以及膜孔内的丙三醇。分别配制质量分数 0.15% 的 TMC 正己烷溶液与 PIP/DEA 水溶液备用, 根据 DEA 添加量分别给膜组件编号为 HFM-0、HFM-1、HFM-2、HFM-3 和 HFM-4, 油相和水相的组成详见表 2。界面聚合前, 先用去离子水冲洗膜内腔 3 次。界面聚合具体操作流程如下: 首先用 20 L/min 的压缩空气吹扫中空纤维膜内表面 2 min, 去除内表面多余游离水滴; 将 PIP/DEA 水溶液注入中空纤维膜内部接触 5 min, 使内表面充分被 PIP/DEA 水溶液浸润; 用 20 L/min 的空气吹扫中空纤维膜内表面 1 min, 去除附着的 PIP/DEA 液滴; 将 TMC 溶液注入膜丝内部反应 1 min 完成界面聚合反应, 生成聚酰胺分离层。最后将膜组件在 60 °C 的烘箱中热处理 5 min 使其分离层继续交联, 待膜组件冷却至室温放入去离子水中备用。

表 1 中空纤维膜纺丝参数

Table 1 Parameters of hollow fiber membrane spinning process

纺丝过程参数	参数值
芯液	去离子水
凝胶浴	50%(质量分数)DMAc 水溶液
凝胶浴温度	(22±2) °C
干纺距离	6 cm
铸膜液温度	50 °C
相对湿度	20%±2%
铸膜液流速	3.5 mL/min
芯液流速	8 mL/min
膜丝内外径	1.1 mm/1.3 mm
牵伸	无牵伸

表 2 油相和水相组成

Table 2 Oil phase and water phase composition
单位: %(质量分数)

膜编号	油相	水相	
	TMC 浓度	PIP 浓度	DEA 浓度
HFM-0	0.15	2.0	0
HFM-1	0.15	1.6	0.4
HFM-2	0.15	1.2	0.8
HFM-3	0.15	0.8	1.2
HFM-4	0.15	0.4	1.6

1.3 表征及测试方法

1.3.1 ATR-FTIR 和 XPS

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Thermo Fisher Nicolet iS5)考察中

空纤维底膜和纳滤膜功能层化学组成。

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Escalab 250 Xi+)定量分析膜表面的元素组成。

1.3.2 SEM

将中空纤维膜置于 50 °C 的真空烘箱中充分干燥。随后置于液氮中淬断, 得到完整的断面以及内表面, 并固定在导电胶上进行喷金处理。最后用 JSM-7800F 型扫描电镜对中空纤维膜内表面及断面进行形貌表征。

1.3.3 膜表面电位表征

膜表面的 Zeta 电位采用固体表面 Zeta 电位分析仪(SurPASS 3, Anton Paar)进行测量。测试样品尺寸要求为 1 cm×2 cm, 为此在无纺布上使用相同的铸膜液进行刮膜, 然后在 PESU 平板膜上界面聚合制备纳滤膜进行表征。

1.3.4 水接触角

使用真空烘箱在 50 °C 下对中空纤维纳滤膜处理 24 h, 得到恒重的膜样品。首先将样品固定在粘有双面胶的载玻片上, 用刀片小心地将膜样品划开, 暴露膜丝内表面后小心地压平样品。用水接触角测试仪(JC-2000D, Power Reach)测量每个样品 5 次, 取平均值。

1.3.5 水通量以及截留性能测试

膜组件采用 200 mL/min 错流式内压过滤, 采用 2 g/L 的 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂、NaCl 盐溶液进行截留性能评价, 如图 2 所示, 原料液经过水泵增压后流过膜组件内部, 通过微调阀调节运行压力, 渗透液用下方的量筒进行收集并获取参数。膜组件在 0.6 MPa 下预压 1 h 后进行性能测试, 使用量筒读取产水体积, 使用电导率仪(雷磁 DDS-11A)测量原料液与渗透液的电导率。中空纤维纳滤膜的渗透通量计算公式如式(1):

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

式中: J 为渗透通量, L/(m²·h); V 为渗透液的体积, L; A 为有效膜面积, m²; t 为运行时间, h。

采用电导率仪测量原料液与渗透液的电导率来评价盐截留效果, 截留率 R(%) 的计算公式如式(2):

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

式中: C_f 表示原料液中盐质量浓度, g/L; C_p 表示渗透液中盐质量浓度, g/L。

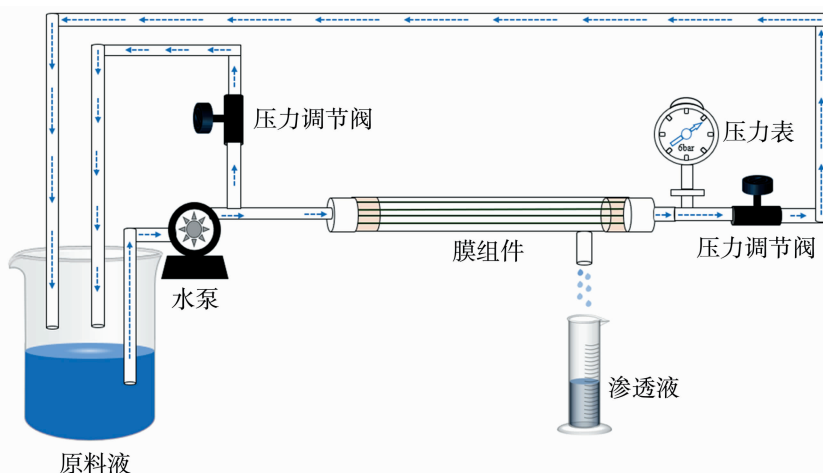


图2 中空纤维膜测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of hollow fiber membrane test

1.3.6 中空纤维纳滤膜截留分子量(MWCO)测试

截留分子量又称为切割分子量,可用来表征纳滤膜的孔径,本实验采用 200 mg/L 不同分子量(200、400、600、800、1 000、1 500、2 000)的 PEG 作为溶质,在 0.6 MPa 下进行错流过滤。PEG 浓度采用 Uvmini-124 型紫外-可见分光光度计在 520 nm 波长处进行测量,PEG 溶液预先使用硼酸和 I₂/KI 水溶液进行显色处理^[22]。选取截留率为 90% 的 PEG 分子量作为截留分子量,Stokes 半径用式(3)进行计算^[23-25]。

$$r_s = 16.74 \times 10^{-3} \times M_w^{0.557} \quad (3)$$

式中: r_s 是 Stokes 半径, nm; M_w 为 PEG 的分子量, Da。

2 结果与讨论

2.1 膜表面化学组成分析

采用 ATR-FTIR 研究膜表面化学成分。如图 3(a)所示, PESU 底膜呈现出苯环上 C—O—C 不对称伸缩振动峰、S=O 对称伸缩振动峰以及亚甲基—CH₂—的伸缩振动峰,这表明 PESU 原料的化学结构与文献报道的结构一致^[26]。HFM-0 在 1 624 cm⁻¹ 处出现较强—CO—NH—特征峰,在 3 452 cm⁻¹ 处出现较弱—OH 特征峰,—CO—NH—特征峰表明 PIP 与 TMC 通过界面聚合在 PESU 底膜上生成聚酰胺分离层,较弱的—OH 特征峰表明 TMC 与 PIP 反应过程中有部分酰氯水解生成—COOH。HFM-3 相较于 HFM-0 在 1 624 cm⁻¹ 和 3 452 cm⁻¹ 处具有更为明显的特征峰,这表明 PIP/DEA 与 TMC 协同反应生成聚酰胺分离层,增强了

—CO—NH—和—OH 特征峰。

XPS 可以定量精确表征膜表面 1~10 nm 深度的元素组成和官能团类型。如图 3(b) XPS 谱图所示, PESU 底膜在 168.24 eV、285.14 eV 和 532.25 eV 处分别出现 S 2p、C 1s 和 O 1s 的信号峰。HFM-0~HFM-4 均在 285.81 eV、400.04 eV 和 531.39 eV 处出现 C 1s、N 1s 和 O 1s 的信号峰,并且随着 DEA 的加入,这三个峰都有不同程度的变化。对 C 1s 进行了分峰处理,结果如图 4 所示。284.80 eV 处的结合能对应 C—C、C=C 和 C—H,其中 PESU 底膜在 286.23 eV 处的结合能对应 C—O,在 286.61 eV 处的结合能对应 C—S=O。界面聚合所制备的纳滤膜在 284.80 eV、285.87 eV、287.44 eV 和 287.80 eV 处的结合能分别对应 C—C、C—N、N—C=O 和 O—C=O。值得注意的是随着 DEA 浓度的上升, C—N 和 O—C=O 峰强度都有所加强。C—N 峰强度的增加,可能是 DEA 的引入增加了线性 C—N 键,导致表面 C—N 密度提高;随着 PIP 浓度的降低、DEA 浓度的升高,有效氨基浓度降低,导致其与 TMC 的酰氯基团缩聚反应不完全水解成羧酸基团(—COOH),同时 DEA 的羟基(—OH)可能与酰氯发生副反应生成酯基(—COO—),这两种原因致使 O—C=O 峰有所增强。

表 3 给出了 PESU 底膜和 HFM-0~HFM-4 的元素含量。PESU 底膜只含有 C、O、S 三种元素,经过界面聚合制备的聚酰胺层都呈现出 C、N、O 三种元素。随着 DEA 浓度的提升, XPS 结果显示聚

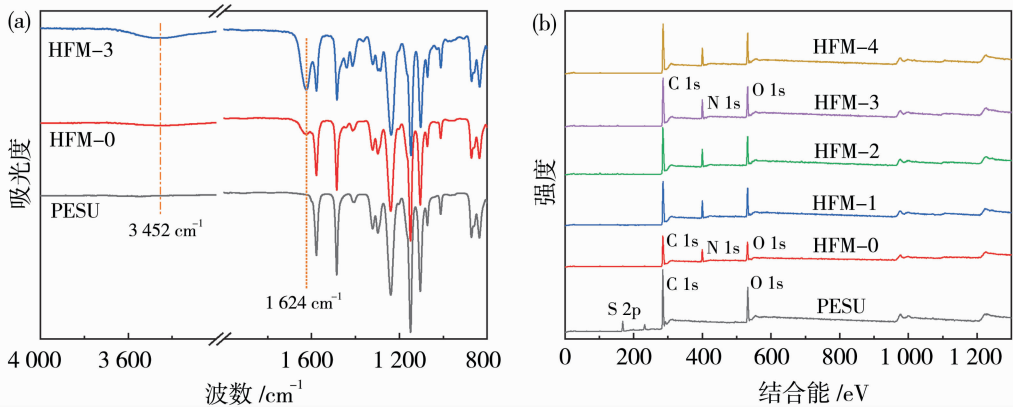


图 3 中空纤维膜内表面红外光谱图(a); PESU 底膜以及不同含量 PIP/DEA 制备的中空纤维纳滤膜 X 射线光电子能谱图(b)

Fig. 3 Infrared spectrogram of the inner surface of the hollow fiber membrane (a) ; X-ray photoelectron spectra of hollow fiber nanofiltration membranes prepared with PESU substrate membrane and different contents of PIP/DEA (b)

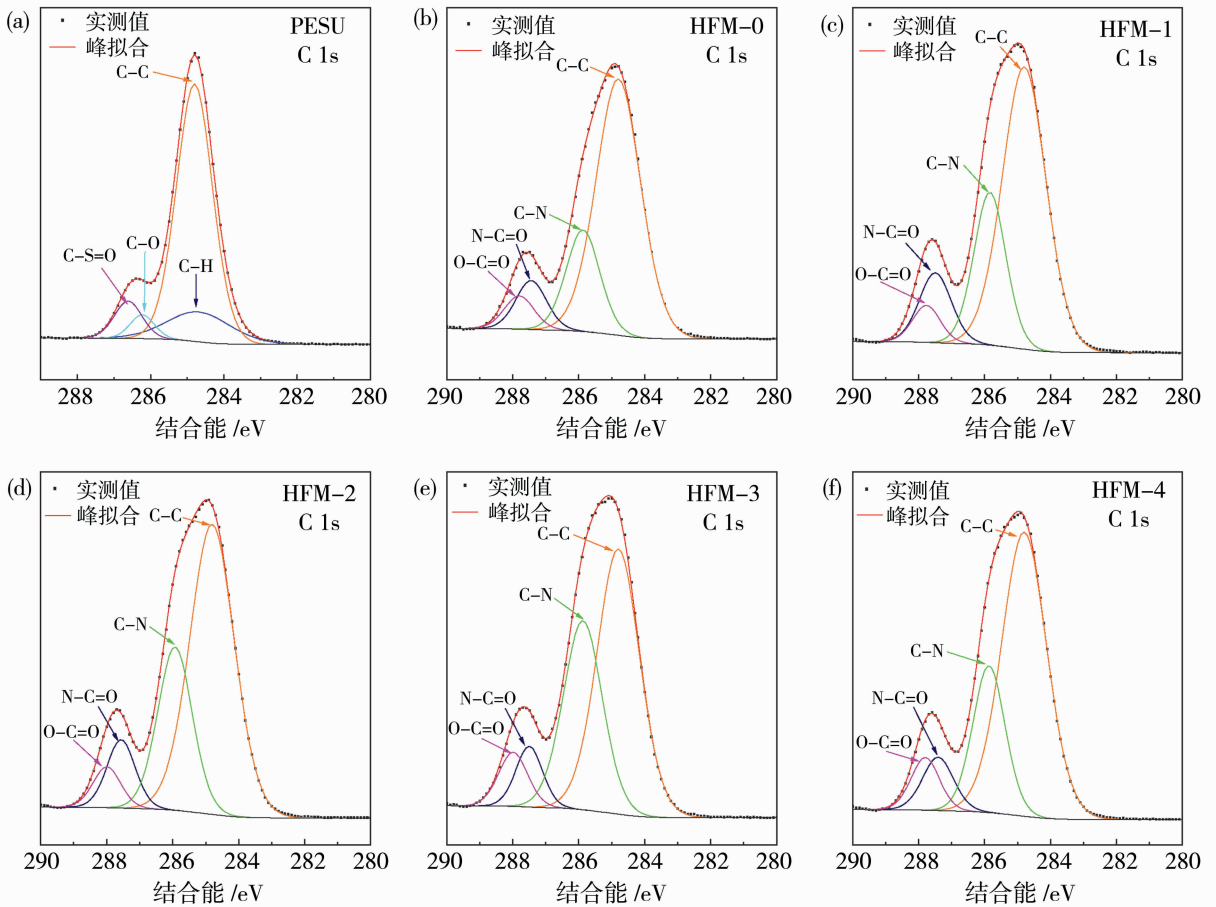


图 4 PESU 底膜和不同含量 PIP/DEA 制备的中空纤维纳滤膜中碳元素分峰图

Fig. 4 Carbon element peaks in PESU substrate membrane and hollow fiber nanofiltration membranes prepared with different contents of PIP/DEA

酰胺层中 O/N 的比值逐渐上升。这一结果的变化可能与聚酰胺层化学结构的改变相关。在无 DEA 添加时, PIP 作为高活性二元胺, 易与 TMC 形成交

联密度较高的聚酰胺网络; 而随着 DEA 的加入, 其单官能团特性及空间位阻效应可能一定程度上减少交联点的形成, 同时 DEA 分子中的羟基可能与酰

氯基团发生反应或引入更多的末端羧基,从而导致 O/N 比值上升。

2.2 膜表面形貌分析

通过非溶剂致相分离法制备的 PESU 中空纤维膜断面 SEM 图如图 5 所示。膜的两侧呈现出显著不同的结构,内侧为典型的指状孔结构,外侧呈现出均匀的海绵状结构,这种内外侧结构差异的形成

表 3 PESU 底膜和不同含量 PIP/DEA 制备的中空纤维纳滤膜元素含量占比

Table 3 Proportion of element content of PESU substrate membranes and hollow fiber nanofiltration membranes prepared with different contents of PIP/DEA

膜编号	原子组成				O/N
	C/%	N/%	O/%	S/%	
PESU	74.04		19.57	6.39	
HFM-0	69.15	14.49	16.36		1.13
HFM-1	69.72	13.30	16.98		1.27
HFM-2	70.70	12.82	16.48		1.29
HFM-3	70.49	12.81	16.70		1.30
HFM-4	70.63	12.70	16.67		1.31

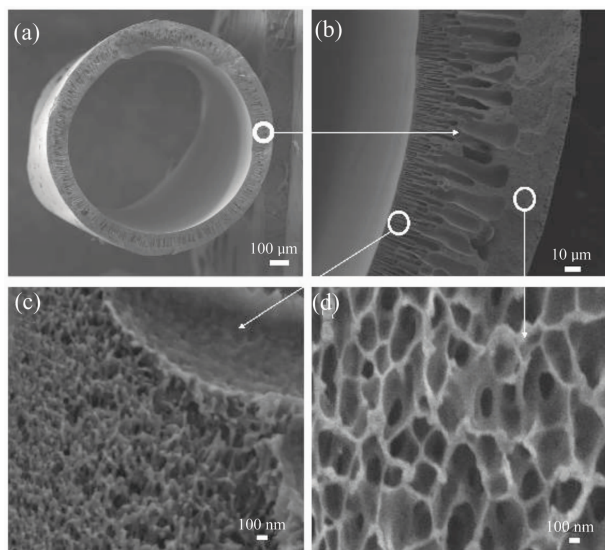


图 5 PESU 中空纤维膜截面放大扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron microscope (SEM) image of the cross-section of PESU hollow fiber membrane

PESU 中空纤维底膜和采用不同比例 PIP/DEA 界面聚合制备的纳滤膜表面 SEM 图像如图 6 [(a)~(d)]所示。中空纤维超滤膜内表面形态光滑,与其他研究所报道的一致^[28]。经过界面聚合制备的纳滤膜随着 PIP/DEA 比例的下降,膜表面呈现出更光滑的结构。膜表面这种形貌的改变与界面聚合过程有关。

由于中空纤维的内表面呈狭窄的弧形空间结构,其内部空间限制了胺单体的自由扩散,也无法像

与膜两侧的相分离速率差异密切相关^[27]。水为强非溶剂,芯液为去离子水时,内侧发生瞬时相分离,形成指状孔结构;50% DMAc 作为凝胶浴时,呈现出弱非溶剂,PESU 铸膜液在 50% DMAc 中延迟分相,当溶剂与非溶剂交换时,溶剂更快地进入到非溶剂中,导致铸膜液中聚合物浓度提高,指状孔生长受到抑制,形成海绵状多孔结构。

平板膜那样依靠重力形成均匀的液-油界面以进行有效的界面聚合。这种局限性最终导致形成的分离层存在更多缺陷^[29]。为此通过提高胺单体浓度和延长界面聚合时间以寻求解决方法。在界面聚合过程中,由于 PIP 和 DEA 单体在有机相中的溶解度高于 TMC 在水相中的溶解度^[30],因此界面聚合发生在有机相中靠近两相界面处。反应初始阶段,水相中的 PIP/DEA 单体扩散至水-有机相界面,与有机相中的 TMC 单体反应生成聚酰胺初始层。初始层形成后,PIP/DEA 单体向界面的扩散受到聚酰胺层的阻碍,扩散速率显著降低,剩余单体在界面处继续缓慢反应,最终形成无缺陷的聚酰胺分离层^[31]。HFM-0 为 2.0%(质量分数) PIP 与 0.15%(质量分数) TMC 界面聚合 1 min 形成的纳滤膜,初始阶段 PIP 与 TMC 快速反应生成聚酰胺初始膜,随着反应时间的延长 PIP 单体与 TMC 单体继续在初始膜上反应,从而形成具有粗糙凸起的“结节状”结构。随着 PIP 的质量分数降低到 1.6%,DEA 的质量分数上升到 0.4%,膜表面的凸起变少。继续降低 PIP 浓度和提高 DEA 浓度,膜表面形貌发生明显改变,“结节状”逐渐被抑制。同时聚酰胺分离层厚度从 HFM-0 的 102 nm 减小到 HFM-3 的 87 nm[图 6(e)]。“结节状”被抑制和聚酰胺层厚度的减小归因于界面聚合过程中单体反应活性与扩散动力学对形貌的调控。就单体活性而言,PIP 为双胺单体,DEA 为单胺单体,随着 PIP 浓度的降低,整体胺浓度降低,

导致交联度下降,形成更疏松、更薄、更平坦的分离层;就扩散动力学而言,PIP 扩散快,易与 TMC 剧烈

反应形成粗糙结构,DEA 扩散速率相对较慢,反应温和,形成更光滑的表面和更薄的聚酰胺分离层。

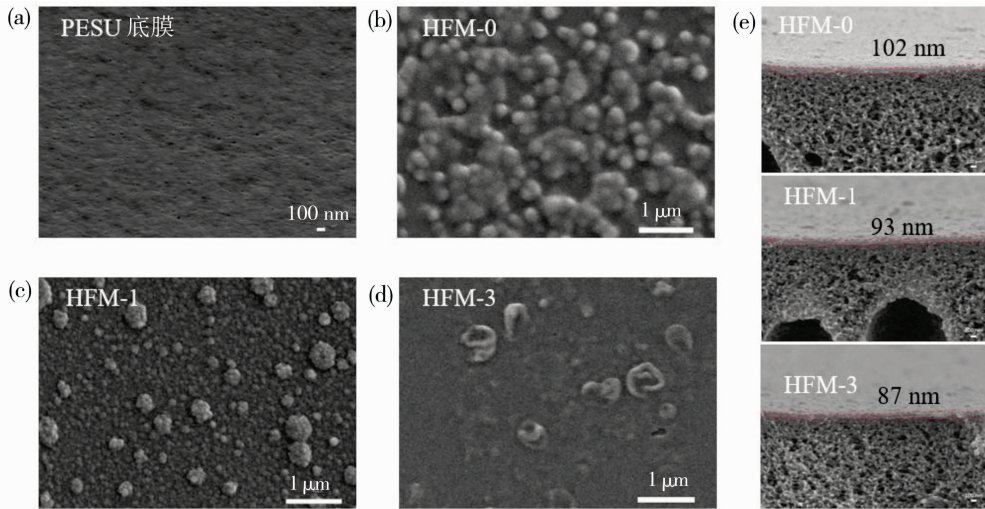


图 6 膜表面[(a)~(d)]及断面(e)扫描电镜图

Fig. 6 Scanning electron microscopy (SEM) images of the membrane surface [(a)~(d)] and cross-section (e)

2.3 膜表面电负性分析

由图 7(a)可知,HFM-0 的膜表面电中性 pH 为 3.88。当 pH 大于 3.88 时,膜表面呈负电性,这归因于膜表面残留的酰氯基团水解产生的羧酸根带负电。当 pH 为 7 时,随着水相中 PIP 比例的下降,DEA 比例的上升,膜表面的负电荷密度呈现出下降趋势。由 HFM-0 的 -29.56 mV 下降到 HFM-4 的 -8.44 mV。造成电位下降的原因可能是 DEA 含量的升高,导致分离层交联度下降,未反应的氨基(-NH₃⁺)增多,正电荷贡献度增强。另一方面可能是由于 DEA 的空间位阻大于 PIP,在 IP 反应过程中阻碍反应位点,导致残留酰氯基团减少,羧基生成量下降所致。根据 Donnan 效应,膜表面负电性是

纳滤膜对二价离子截留率的重要影响因素之一^[32],2.5 节中将进一步阐述。

2.4 膜表面亲疏水分析

水接触角是指在气、液、固三相交点处,气-液界面和固-液界面切线之间的夹角,用来表征膜表面的亲水性。膜的亲水性越好,越有利于水分子在膜内扩散传递,则膜的通量越高。如图 7(b)所示,未添加 DEA 的 HFM-0 接触角为 53.4°,随着 DEA/PIP 的比例增加,膜的亲水性逐渐增强,水接触角从 HFM-0 的 53.4°减小到 HFM-4 的 40.9°。一方面由于 PIP 与 TMC 反应过程中部分 TMC 发生水解生成 -COOH,另一方面由于 DEA 含有一-OH,这两方面协同作用使得膜的亲水性增加。

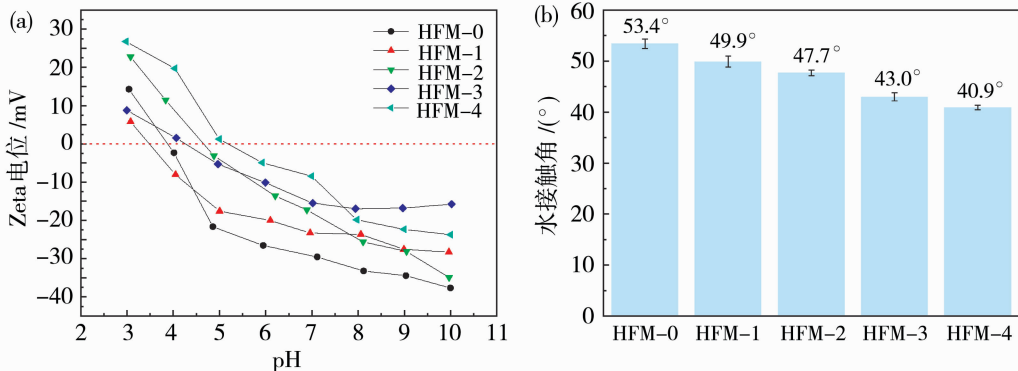


图 7 不同含量 PIP/DEA 制备的纳滤膜 Zeta 电位(a);中空纤维纳滤膜内表面水接触角(b)

Fig. 7 Zeta potential of nanofiltration membranes prepared with different contents of PIP/DEA (a); water contact angle on the inner surface of hollow fiber nanofiltration membranes (b)

这表明 DEA 的引入显著改善了膜的亲水性,使得膜更加亲水。

2.5 膜渗透截留性能分析

图 8 为中空纤维底膜在不同操作压力下的纯水通量。随着操作压力的上升,底膜的通量迅速增加,从 0.1 MPa 的 179.2 L/(m²·h) 增加到 0.7 MPa 的 710.4 L/(m²·h)。然而随着操作压力的逐渐上升,纯水通量并非成倍增加,这归因于操作压力的升高致使中空纤维超滤膜发生一定程度的压实现象,导致水的流动阻力增大,从而呈现出随着操作压力的升高,纯水通量上升趋势减缓。在 0.6 MPa 下中空纤维超滤膜的通量为 671.2 L/(m²·h),符合用于界面聚合制备中空纤维纳滤膜的条件。

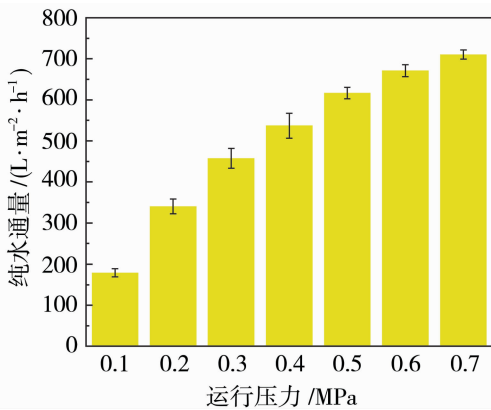


图 8 底膜在 0.1~0.7 MPa 压力下的纯水通量
Fig. 8 Pure water flux of the substrate membrane at 0.1~0.7 MPa pressure

采用不同比例 PIP/DEA 制备的中空纤维纳滤膜对中性分子的截留率如图 9(a) 所示。本研究所用的中性分子为聚乙二醇(PEG),当 PEG 的截留率

为 90% 时所对应的 PEG 分子量被定义为膜的截留分子量(MWCO)。膜 HFM-0~HFM-4 的截留分子量分别为 881、1 161、1 467、1 605、1 809 Da; 所对应的孔径大小分别为 0.69 nm、0.85 nm、0.97 nm、1.02 nm、1.09 nm,膜截留分子量和膜孔径呈现上升趋势。这一结果表明,随着 PIP/DEA 比例的减小,聚酰胺分离层的孔径逐渐增大。当聚酰胺分离层的孔径增大时,中空纤维纳滤膜对溶质的筛分效应会相应减弱。

图 9(b) 为不同水相组成的中空纤维纳滤膜的 Na₂SO₄ 过滤性能。随着水相组成中 DEA 比例的增加,中空纤维膜的水通量呈现上升趋势,从 HFM-0 的 38.6 L/(m²·h) 增加至 HFM-4 的 89.6 L/(m²·h)。这是由于 DEA 分子结构中羟基的空间位阻作用且反应活性较低,它的引入可以使聚酰胺分离层堆砌方式发生改变,形成的膜孔逐渐增大,分离层变得更为疏松。另一方面,由于每个 DEA 分子含有两个羟基(-OH),羟基的引入使得膜表面更加亲水,更利于水分子在聚酰胺分离层中传输。

就 Na₂SO₄ 的截留率而言,随着水相组成中 DEA 的质量分数从 0% 上升到 1.6%,Na₂SO₄ 的截留率从 HFM-0 的 95.3% 下降至 HFM-4 的 88.7%。这是由于 PIP 较 DEA 具有更高的反应活性,随着 DEA 浓度比例的上升,聚合反应的整体速率和程度发生改变。反应活性的改变影响聚酰胺分离层的交联度和网络结构,从而形成交联度更低、更为疏松的聚酰胺分离层。另一方面,Zeta 电位值的降低,使电荷排斥作用削弱,这两方面导致所制备的中空纤维纳滤膜对 Na₂SO₄ 的截留性能下降。综

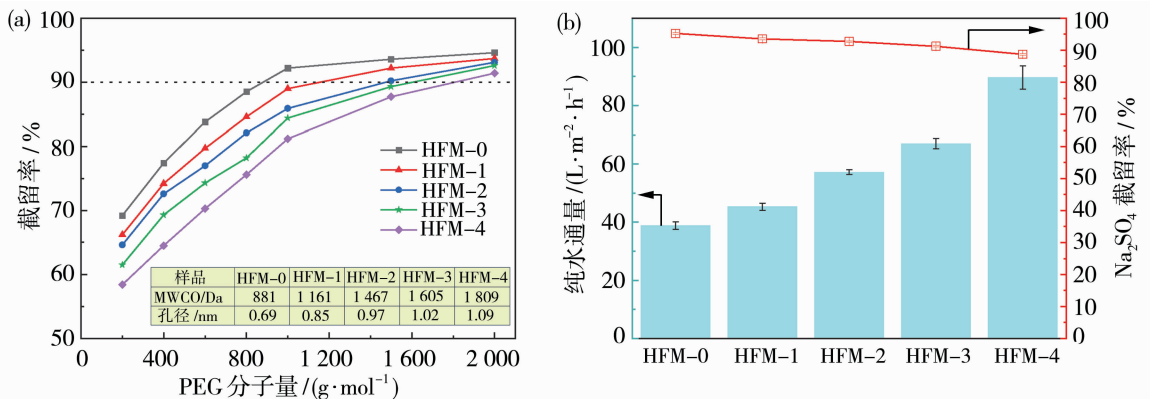


图 9 不同含量 PIP/DEA 制备的中空纤维纳滤膜截留分子量(a)及分离性能(b)[测试条件:(20±2) °C]
Fig. 9 Molecular weight cut-off (a) and separation performance (b) of hollow fiber nanofiltration membranes prepared with different contents of PIP/DEA [Test conditions:(20±2) °C]

合考虑中空纤维纳滤膜对 Na_2SO_4 水溶液的渗透截留性能,最佳水相组成为:PIP 质量分数为 0.8%, DEA 质量分数为 1.2%,此时纳滤膜 HFM-3 的纯水通量为 $67.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,达到 HFM-0 的 1.74 倍,与此同时, Na_2SO_4 的截留率为 91.2%。

表 4 呈现了基于不同水相组成制备的中空纤维纳滤膜的分离性能,包括其纯水渗透系数(pure water permeability, PWP)以及针对不同类型无机盐的截留性能数据。从表中数据能够清晰看出,纳滤膜对各类无机盐的截留性能存在显著差异,由高到低依次为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 。这主要归因于两个关键因素:筛分效应与 Donnan 效应。离子在通过纳滤膜时,会受到膜孔大小的限制。硫酸根离子(SO_4^{2-})的水合半径比氯离子(Cl^-)大。纳滤膜的孔径相对较小,水合半径较大的硫酸根离子更不容易通过膜孔,从而被截留的概率更高;氯离子水合半径较小,更容易通过膜孔,所以截留率相对较

表 4 不同水相组成的中空纤维纳滤膜纯水渗透系数和盐截留性能

Table 4 Pure water permeability coefficient and salt rejection performance of hollow fiber nanofiltration membranes with different aqueous phases

膜编号	纯水渗透系数/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$	盐截留率 ^a /%			
		Na_2SO_4	MgSO_4	MgCl_2	NaCl
HFM-0	66 ± 1.9	95.3 ± 0.3	91.2 ± 0.3	68.5 ± 0.5	35.6 ± 0.6
HFM-1	76 ± 2.1	93.5 ± 0.3	89.6 ± 0.1	63.5 ± 0.2	31.5 ± 0.1
HFM-2	97 ± 1.3	92.7 ± 0.2	88.5 ± 0.2	50.6 ± 0.2	27.4 ± 0.1
HFM-3	113 ± 2.1	91.2 ± 0.3	86.4 ± 0.2	38.1 ± 0.4	25.4 ± 0.3
HFM-4	150 ± 5.8	88.7 ± 0.2	81.7 ± 0.4	22.9 ± 0.5	18.8 ± 0.5

^a 使用 2 g/L 的单种盐在 0.6 MPa、 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 条件下进行测量。

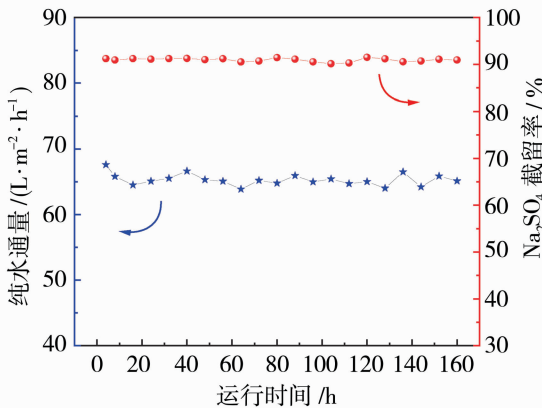


图 10 操作时间对中空纤维纳滤膜 HFM-3 分离性能的影响
[测试条件: 2 g/L Na_2SO_4 , 0.6 MPa, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$]
Fig. 10 Effect of processing time on the separation performance of hollow fiber nanofiltration membrane HFM-3
[Test conditions: 2 g/L Na_2SO_4 , 0.6 MPa, $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$]

低。通过 Zeta 电位表征可知所制备的纳滤膜表面呈现出负电性。硫酸根离子带两个单位负电荷,氯离子带一个单位负电荷。膜表面电荷与离子电荷之间的相互作用会影响离子的截留。由于硫酸根离子所带电荷量多,与膜表面电荷的静电斥力更强,更难接近膜表面并通过膜,因此 Donnan 效应导致硫酸根离子的截留率更高;氯离子所带电荷少,受到的静电作用相对较弱,更容易克服这种作用而透过膜,截留率就较低。

2.6 长时间运行稳定性分析

本研究采用三支平行制备的 HFM-3 中空纤维纳滤膜组件,在并联运行条件下进行了为期 160 h 的错流过滤稳定性测试。测试过程中使用 2 g/L 的 Na_2SO_4 溶液作为进料液,操作压力为 0.6 MPa。如图 10 所示,中空纤维纳滤膜的通量约为 $65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,截留率保持在 90% 以上,长时间运行结果表明此膜在保证截留效果的同时,能维持一定的渗透速度。

3 结论

采用非溶剂致相分离法制备了聚醚砜中空纤维底膜,通过界面聚合成功地在中空纤维膜内表面制备了 PIP-DEA-TMC 体系的中空纤维复合纳滤膜。ATR-FTIR 和 XPS 表征结果证明,DEA 可协同 PIP 与 TMC 发生聚合反应,随着 DEA 比例的增加,聚酰胺分离层具有更低的交联度。通过 SEM 表征证明随着 DEA 的加入,膜表面变得更加光滑,且聚酰胺分离层更薄。通过 Zeta 电位和水接触角表征发现,随着 DEA 的加入,膜表面负电荷减少和亲水性增加。中空纤维纳滤膜分离性能测试结果表明,DEA 的引入使截留分子量增大,且水通量得到大幅度提升,同时对无机盐的截留率均出现不同程度的下降。最佳水相组成为:PIP 的质量分数为

0.8%, DEA 的质量分数为 1.2%, 在 0.6 MPa 下的纯水通量为 67.0 L/(m² · h), 与此同时 Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂ 和 NaCl 的截留率分别为 91.2%、86.4%、38.1%、25.4%。

参考文献:

- [1] Jaewon L, Yeojin S, Chanhee B, *et al.* Performance, limitation, and opportunities of acid-resistant nanofiltration membranes for industrial wastewater treatment[J]. *J Membr Sci*, 2023, 666: 121470.
- [2] Darvishmanesh S, Firoozpour L, Vanneste J, *et al.* Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation [J]. *Green Chem*, 2011, 13(12): 3476-3483.
- [3] 李兴祥, 阎明政, 王宪实, 等. 有机溶剂纳滤薄层纳米复合膜的最新研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(3): 189-200.
- [4] 陈淑怡, 张晨, 张琪, 等. 哌嗪/聚乙烯亚胺对共沉积后界面聚合制备的聚偏二氟乙烯复合疏松纳滤膜结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2025, 41(3): 53-60.
- [5] Loeb S, Sourirajan S. High flow porous membranes for separating water from saline solutions: US3133132A [P]. 1964.
- [6] Ghosh A K, Hoek E M. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes [J]. *J Membr Sci*, 2009, 336(1/2): 140-148.
- [7] Kong X, Zhou M Y, Lin C E, *et al.* Polyamide/PVC based composite hollow fiber nanofiltration membranes: Effect of substrate on properties and performance[J]. *J Membr Sci*, 2016, 505: 231-240.
- [8] Urper G M, Sengur-Tasdemir R, Turken T, *et al.* Hollow fiber nanofiltration membranes: A comparative review of interfacial polymerization and phase inversion fabrication methods [J]. *Sep Sci Technol*, 2017, 52(13): 2120-2136.
- [9] Liu S X, Wang E L, Lyu X H, *et al.* High performance internally pressurized hollow fiber thin-film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with tannic acid functionalized MoS₂ nanosheets for wastewater treatment [J]. *Desalination*, 2023, 547: 116227.
- [10] Echaide-Gorritz C, Aysa-Martinez Y, Navarro M, *et al.* Polyamide MIL-101(Cr) thin films synthesized on either the outer or inner surfaces of a polysulfone hollow fiber for water nanofiltration[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 7773-7783.
- [11] Li H, Wang W, Zhang Y. Preparation and characterization of high-selectivity hollow fiber composite nanofiltration membrane by two-way coating technique[J]. *Appl Polym Sci*, 2014, 131: 41187-41198.
- [12] Fang W, Shi L, Wang R. Interfacially polymerized composite nanofiltration hollow fiber membranes for low-pressure water softening[J]. *J Membr Sci*, 2013, 430: 129-139.
- [13] Liu C, Shi L, Wang R. Enhanced hollow fiber membrane performance via semidynamic layer-by-layer polyelectrolyte inner surface deposition for nanofiltration and forward osmosis applications [J]. *React Funct Polym*, 2015, 86: 154-160.
- [14] Wang T, Zhao C, Li P, *et al.* Effect of non-solvent additives on the morphology and separation performance of poly(*m*-phenylene isophthalamide) (PMIA) hollow fiber nanofiltration membrane [J]. *Desalination*, 2015, 365: 293-307.
- [15] Wei X, Xu X, Chen Y, *et al.* Preparation and properties of hollow fibre nanofiltration membrane with continuous coffee-ring structure[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2021, 15(2): 351-362.
- [16] Shi L, Wang X, Guo Y Y, *et al.* Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification: A review [J]. *J Clean Prod*, 2022, 333: 130171.
- [17] Mohammadifakhr M, Trzaskus K, Kemperman A J B, *et al.* Increasing the success rate of interfacial polymerization on hollow fibers by the single-step addition of an intermediate layer [J]. *Desalination*, 2020, 491: 114581.
- [18] Wang Z, Fu Z, Shao D, *et al.* Bridging the miscibility gap to fabricate delamination-free dual-layer nanofiltration membranes via incorporating fluoro substituted aromatic amine [J]. *J Membr Sci*, 2020, 610: 118270.
- [19] Wang Z, Wang Y, Wang W, *et al.* Designing scalable dual-layer composite hollow fiber nanofiltration membranes with fully cross-linked ultrathin functional layer [J]. *J Membr Sci*, 2021, 628: 119243.
- [20] Emonds S, Roth H, Wessling M. Chemistry in a spinneret — Formation of hollow fiber membranes with a cross-linked polyelectrolyte separation layer [J].

- J Membr Sci, 2020, 612: 118325.
- [21] Yi B Z, Liu L L, He H B, *et al.* Enhancing loose nanofiltration membrane performance with strategic diethanolamine and polyquaternium-10 modifications for efficient dye desalination[J]. Desalination, 2025, 601: 118586.
- [22] 俞建君. 对碘沉淀法测定聚乙二醇浓度的改进[J]. 过滤与分离, 2008, 18(4): 43-45.
- [23] Singh S, Khulbe K C, Matsuura T, *et al.* Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy[J]. J Membr Sci, 1998, 142(1): 111-127.
- [24] Gao J, Sun S P, Zhu W P, *et al.* Green modification of outer selective P84 nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for cadmium removal[J]. J Membr Sci, 2016, 499: 361-369.
- [25] Peng N, Chung T S, Wang K Y. Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes[J]. J Membr Sci, 2008, 318: 363-372.
- [26] 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(1/2): 140-148.
- [27] Kuo C Y, Lin H N, Tsai H A, *et al.* Formation of porous poly (vinylidene fluoride) membrane via nonsolvent induced phase separation[J]. Desalination, 2008, 233(1/2/3): 40-47.
- [28] Ursino C, Russo F, Ferrari R M, *et al.* Polyethersulfone hollow fiber membranes prepared with Polarclean® as a more sustainable solvent[J]. J Membr Sci, 2020, 608: 118216.
- [29] Mohammadifakhr M, Trzaskus K, Kemperman A J B, *et al.* Increasing the success rate of interfacial polymerization on hollow fibers by the single-step addition of an intermediate layer [J]. Desalination, 2020, 491: 114581.
- [30] Morgan P W. Condensation polymers; by interfacial and solution methods[M]. New York: A Division of John Wiley & Sons, 1965.
- [31] Cahill D G, Freger V, Kwak S Y. Microscopy and microanalysis of reverse-osmosis and nanofiltration membranes[J]. MRS Bulletin, 2008, 33(1): 27-32.
- [32] Vezzani D, Bandini S. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2002, 149(1/2/3): 477-483.

Preparation of internal pressure hollow fiber composite nanofiltration membranes based on the PIP-DEA-TMC interfacial polymerization system

YANG Lintao^{1,2}, KANG Guodong², YU Haijun²,
LI Yunhao², LIU Ming¹, CAO Yiming²

- (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, China)

Abstract: Polyethersulfone (PESU) hollow fiber substrate membranes were prepared via non-solvent induced phase separation (NIPS). Piperazine (PIP) and diethanolamine (DEA), which exhibits good hydrophilicity, were selected as aqueous phase monomers to form a polyamide separation layer on the inner surface of the PESU substrate membrane through interfacial polymerization (IP) with trimesoyl chloride (TMC). The hollow fiber nanofiltration membranes were characterized using ATR-FTIR, XPS, SEM, Zeta potential analyzer and water contact angle meter. The effect of DEA content in the aqueous phase on the separation performance of the nanofiltration membranes was investigated. The results showed that DEA was successfully introduced into the polyamide separation layer. With the increase of DEA proportion, the surface morphology of the polyamide separation layer changed significantly; the thickness of the separation layer decreased, the negative charge on the membrane surface was reduced; while the hydrophilicity and water flux improved. The optimal aqueous phase composition was determined as

Spray-assisted interfacial polymerization for fabricating polyamide nanofiltration membranes on polyethylene substrates

CHEN Dejian¹, SHI Xiaohui², KUANG Wu^{3,5},
LI Ying⁴, CHEN Xiang¹, YAO Zhikan¹, ZHANG Lin¹

- (1. MOE Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
2. Xi'an Huayang Mechanical & Electrical Equipment Co., Ltd., Xi'an 710100, China;
3. Beijing Originwater Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China;
4. School of Environment and Natural Resources, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China; 5. China Urban and Rural Construction Development Co., Ltd., Wuhan 430056, China)

Abstract: Polyamide nanofiltration (NF) membranes have been widely applied due to their excellent separation performance. However, conventional interfacial polymerization (CIP) often suffers from poor controllability of the selective layer structure and low utilization efficiency of reactant solutions. In this study, a spray-assisted interfacial polymerization technique was developed by combining spray coating with interfacial polymerization, using a polyethylene microporous membrane as the support to fabricate polyethylene-based nanofiltration membranes (PE-NF). The effects of preparation parameters on the membrane structure and separation performance were systematically investigated. Results showed that the spray-assisted interfacial polymerization produced a smoother and more uniform polyamide layer. Under optimized conditions, the resulting membrane exhibited a Na_2SO_4 rejection of over 98% and a water permeate flux of approximately $72 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, significantly higher than that of the CIP-prepared membrane [$<50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]. The spray-assisted membrane exhibited a lower crosslinking degree, larger effective pore size and strong surface negativity, which collectively contributed to its enhanced water flux while maintaining excellent separation selectivity. This study demonstrates the feasibility and advantages of spray-assisted interfacial polymerization for the controlled construction of polyamide separation layers, providing a useful reference for the design and fabrication of advanced nanofiltration membranes.

Key words: polyethylene microporous membrane; spray; interfacial polymerization; polyamide nanofiltration membrane

(上接第 66 页)

follows: DEA mass fraction of 1.2% and PIP mass fraction of 0.8%. Under this condition, the pure water flux was $67.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, which was 1.74 times that of the membrane without DEA addition. The molecular weight cut-off (MWCO) was 1 605 Da, and the rejection rates for Na_2SO_4 , MgSO_4 , MgCl_2 and NaCl were 91.2%, 86.4%, 38.1% and 25.4%, respectively. A 160-hour continuous filtration test showed that the membrane performance was stable.

Key words: interfacial polymerization; diethanolamine; internal pressure hollow fiber nanofiltration membrane