

# 端基接枝对半芳香纳滤膜的耐氯性能影响

王 源<sup>1</sup>, 李梦菲<sup>2,3</sup>, 王志强<sup>3</sup>, 杨少霞<sup>2</sup>, 王小侏<sup>3\*</sup>

(1. 深圳市利源水务设计咨询有限公司, 深圳 518034;

2. 华北电力大学 水利与水电工程学院, 北京 102206; 3. 清华大学 环境学院, 北京 100084)

**摘要:** 半芳香聚酰胺纳滤膜因其高截留选择性、大水通量、易集成和放大等优势, 在饮用水处理中扮演重要角色。然而, 聚酰胺膜对活性氯的耐受性较低, 限制了其广泛应用。本文探讨了乙二酰氯和磺酰氯接枝对提升膜耐氯性能的效果。乙二酰氯接枝后的自制膜 NF1ab 对木糖和  $Mg^{2+}$  的截留率下降, 耐氯性能略有提升, 而接枝后的商业化膜 NFH 的耐氯性则因有机溶剂造成的膜溶胀而显著下降。磺酰氯接枝基本不改变原膜的过滤性能, 接枝后 NF1ab 的耐氯性能有显著提升。对膜单体的 DFT 计算表明, 酰胺 N 是次氯酸的主要反应位点, 接枝并未显著改变单体的几何构型和反应位点, 但略微增加了酰胺 N 的负电荷。过渡态优化显示, 磺酰氯接枝提高了酰胺键与次氯酸反应的能垒, 这有助于提升膜的耐氯性能。

**关键词:** 半芳香纳滤膜; 氯化; 截留率; 接枝; 能垒

**中图分类号:** TQ028; TU991.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0045-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.006

纳滤是一种液相压力驱动膜工艺, 具有高效率、低能耗及高选择性等优势, 被广泛用于废水处理、脱盐软化、纯水和高纯水制备等领域。纳滤膜的截留分子量在 200~2 000 之间, 对离子具有选择渗透性, 纳滤膜的水渗透系数约为 50~150 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa), 比反渗透膜高一个数量级, 但操作压力较低, 通常为 0.5~2.0 MPa, 因此纳滤工艺能够显著节省能源, 这是纳滤在许多应用场景中的主要优势之一<sup>[1-4]</sup>。

目前市场上运用最广泛的纳滤膜是薄膜复合膜, 通常由三层组成: 超薄且致密的聚酰胺 (polyamide, PA) 活性层 (厚度为 50~200 nm)、多孔聚砜 (polysulfone, PSF) 支撑层 (厚度为 50~150 μm) 和用于底层支撑的无纺布 (厚度为 100~500 μm)<sup>[5]</sup>。

PA 层的性质决定了纳滤膜的截留性能, 支撑层和无纺布层则用于增加膜的机械强度<sup>[6]</sup>。纳滤膜的 PA 层通常由哌嗪 (piperazine, PIP) 和均苯三甲酰氯 (trimesoyl chloride, TMC) 通过界面聚合反应制备而成, 是半芳香膜<sup>[7]</sup>。

在实际水处理中, 纳滤膜的生物污染难以避免<sup>[8]</sup>。进水中的真菌、微生物及部分污染物容易吸附沉积在纳滤膜表面, 影响膜的分离性能, 降低其使用寿命<sup>[9]</sup>。然而, 长期接触活性氯等消毒剂会改变纳滤膜 PA 层的性质, 甚至导致其发生氧化降解<sup>[10-12]</sup>。Do 等<sup>[13-14]</sup>指出, NF90 膜在与次氯酸接触后, 表面发生 N-氯化反应, 导致膜表面负电荷增加。Simon 等<sup>[15]</sup>的实验表明, 活性氯能改变膜表面粗糙度, 他们对 4 种商品膜进行不同活性氯浓度处理后, 观察

收稿日期: 2024-07-26; 修改稿收到日期: 2024-09-19

基金项目: 国家重点研发计划项目基金 (2022YFC3202904)

第一作者简介: 王 源 (1988-), 男, 山东聊城人, 工程师, 硕士, 研究方向包括给排水工程设计、供水安全保障、水污染控制等。\* 通讯作者, E-mail: wangxiaomao@tsinghua.edu.cn

引用本文: 王 源, 李梦菲, 王志强, 等. 端基接枝对半芳香纳滤膜的耐氯性能影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 45-54.

Citation: Wang Y, Li M F, Wang Z Q, et al. The impact of end-group grafting on the chlorine resistance of semi-aromatic nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(6): 45-54.

到 NF90 和 BW30 膜的表面粗糙度显著降低,而 TFC-SR2 的表面粗糙度略有增加. 次氯酸亦能破坏聚砜支撑层,使之断链. PA 层和支撑层界面也是潜在的次氯酸攻击位点<sup>[16-17]</sup>. 活性氯浓度越高,膜的破坏更加严重<sup>[18]</sup>.

目前关于半芳香 PA 层氯化机理的研究较少,对其的理解多借鉴自反渗透膜的全芳香 PA 层. 实际上,半芳香 PA 结构中不存在与酰胺键直接相连的-NH 基团,这意味着 N-氯化造成的破坏程度应较全芳香 PA 更小,即半芳香 PA 层可能具有更好的耐氯性能. 但部分研究表明,在长期暴露于活性氯后,半芳香 PA 纳滤膜的性能也会发生显著变化,这说明其氯化机理可能有所不同<sup>[19-20]</sup>. Liu 等<sup>[21]</sup>用自制的半芳香 PA 膜进行了活性氯暴露实验,实验结果表明,半芳香 PA 层的氯化主要发生在末端未反应的一NH 基团上,它们被可逆地氯化为-NCl 基团,或被氧化为亚氨基,该膜耐氯性能主要取决于一NH 基团含量. 因此可以推测,减少端基-NH 基团是提高

半芳香 PA 层耐氯性能的一种潜在方法<sup>[22]</sup>.

为了增加纳滤膜的耐氯性能,延长其使用寿命以降低运维成本,笔者将详尽研究端基接枝对半芳香纳滤膜耐氯性能的影响. 实验采用自制半芳香纳滤膜(NFlab)和商品膜(NFH),以乙二酰氯[(COCl)<sub>2</sub>]和磺酰氯(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)作为接枝基团,考察膜接枝前后的水渗透系数、木糖截留率、钠/镁离子截留率等指标,评估接枝膜的耐氯性能变化. 实验进一步通过基于密度泛函理论(DFT)的量子化学计算,考察膜结构单元在接枝前后的酰胺键反应性;通过过渡态搜索与反应能垒计算,从分子层面探讨接枝膜的耐氯性能变化的原因,比较 2 种接枝基团的影响,以为膜接枝改性提供理论参考.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

实验所用试剂列于表 1. 商品化半芳香聚酰胺纳滤膜 NFH 的性能参数如表 2 所示.

表 1 实验所用试剂  
Table 1 Reagents and materials

| 试剂名称        | 纯度/型号        | 来源                     |
|-------------|--------------|------------------------|
| 异丙醇         | 制备级 ≥99.9%   | 上海玻尔化学试剂有限公司           |
| 正己烷         | HPLC         | 阿法埃莎(中国)化学有限公司         |
| 1,3,5-苯三甲酰氯 | 99%          | Amethyst 公司            |
| 哌嗪          | 99%          | Sigma-Aldrich 公司       |
| 乙二酰氯        | 98.0% GC&T   | TCI 公司                 |
| 磺酰氯         | 97%          | J&K 公司                 |
| 氯化钠         | 分析纯 >99%     | 西陇化工股份有限公司             |
| 氯化镁         | 分析纯 >99%     | 国药集团化学试剂有限公司           |
| 木糖          | 分析纯 98%      | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司        |
| 次氯酸钠        | 质量分数 6%~14%  | 上海麦克林生化科技有限公司          |
| 盐酸          | 质量分数 36%~38% | 西陇科学股份有限公司             |
| 碳酸氢钠        | 分析纯 99.5%    | 上海迈瑞尔化学技术有限公司          |
| 去离子水        | 电导率≤3 μS/cm  | Milli-Q ultrapure 设备净化 |

表 2 商品化半芳香聚酰胺纳滤膜 NFH 的性能参数  
Table 2 Performance parameters of the commercialized nanofiltration membrane NFH

| 性能参数   | NFH    |
|--|--------|
| PA 层材料   | 半芳香 PA |
| PA 层致密性  | 高度不对称  |
| 水渗透系数/(L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·MPa <sup>-1</sup> ) | 102    |
| 接触角/(°)  | 29.8   |
| 使用 pH 值范围  | 3~10   |
| 最大操作压力/MPa   | 2.5    |
| 最大余氯质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )                                 | 0.1    |

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 NFlab 膜制备与接枝

NFlab 制备和接枝过程如图 1 所示. 将 PSF 支撑层用去离子水清洗后置于 PIP 水溶液(PIP 质量分数为 0.2%)中浸泡 2 min,倒掉剩余溶液并去除膜表面的残留液滴,随后倒入 TMC 正己烷溶液(TMC 质量分数为 0.15%),反应 1 min. 将新形成的 PA 层在 60 ℃烘箱中放置 5 min 以进行热固化处理,即得 NFlab 纳滤膜.

将制备好的 NFlab 膜在正己烷中浸泡 10 s,再

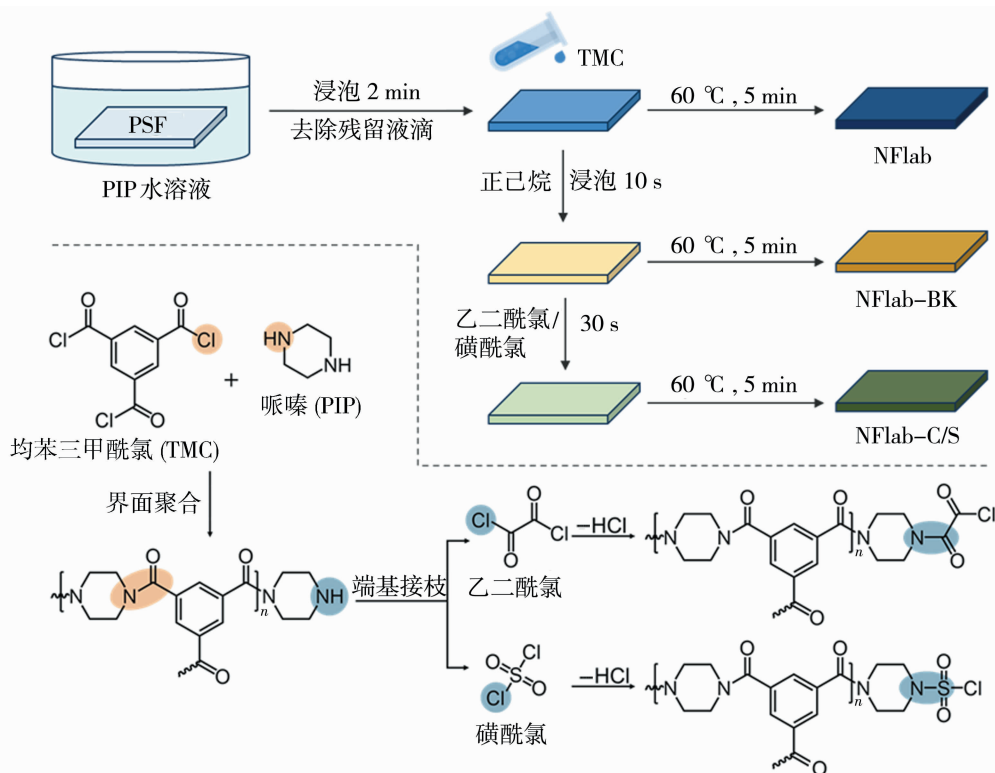


图1 NFlab膜制备与接枝

Fig. 1 Schematic diagram of NFlab membrane preparation and grafting

分别与质量分数为1%的乙二酰氯正己烷溶液和磺酰氯正己烷溶液在25℃下反应30 s,此时,酰氯与末端氨基发生酰胺化反应,生成酰胺键并释放HCl。将处理后的膜置于60℃烘箱中5 min,得到2种接枝膜(NFlab-C和NFlab-S),接枝膜储存于去离子水中以备测试。由于有机溶剂会造成膜的溶胀,因此本实验将正己烷浸泡10 s后进行热固化的NFlab纳滤膜作为对照组(NFlab-BK)。

### 1.2.2 商品膜接枝

首先,将商品膜裁成4.5 cm×4.5 cm的膜片,对其进行如下预处理:将商品膜用去离子水反复冲洗,以去除膜表面的保护剂;将膜片浸泡在异丙醇溶液中3 h,以排出膜孔中的水,更换异丙醇再次浸泡;将膜片浸泡在正己烷溶液中3 h后,更换新鲜的正己烷溶液,以使膜孔中的异丙醇置换成正己烷。

配制质量分数为1%的乙二酰氯正己烷溶液和磺酰氯正己烷溶液,将预处理后的膜片分别与其反应2 h,得到乙二酰氯和磺酰氯改性商品膜(NFH-C和NFH-S)。控制反应恒温40℃,转速80 r/min。将反应后的膜片置于异丙醇溶液中,待测试用。测试前将膜表面的异丙醇溶液冲洗干净并在去离子水中浸泡1 h。

### 1.2.3 纳滤膜表征

采用X射线光电子能谱扫描(XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher, USA),研究了自制膜和商品膜接枝前后的化学组成和元素比例,X射线源采用单色化Al靶,模式为磁透镜模式,电压1.5 kV。膜表面化学官能团由衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet iS50, Thermo Scientific, USA)识别,检测光谱范围为7 800~350 cm<sup>-1</sup>。

### 1.2.4 氯化实验

配置质量浓度为7 000 mg/L的NaClO浸泡液,采用1 mol/L的HCl调节pH值为5,浸泡时长10 h。氯化结束后,将膜取出,储存于去离子水中待后续水渗透系数等性能测试。

### 1.2.5 选择渗透性测试

本实验采用小试错流过滤系统来评估膜的水渗透系数和溶质截留性能。每个滤池的有效面积为20.3 cm<sup>2</sup>(4.5 cm×4.5 cm),流道高度为2 mm。将膜片放入3个平行过滤池中,使用再循环冷却器,将进料溶液的温度保持在(25±1)℃。首先在0.8 MPa压力下过滤去离子水1 h,将膜压实以获得稳定的水渗透系数。然后在0.6 MPa压力和0.27 m/s的错流流速下进行测试。使用去离子水作

为进料液,测定膜的水渗透系数  $A[\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$ ,并通过公式(1)计算:

$$A=J_w/\Delta p \tag{1}$$

式中: $J_w$  为膜通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $\Delta p$  为施加压力, MPa.

分别以浓度为 10 mmol/L 的 NaCl 和  $\text{MgCl}_2$  溶液作为进料液,测定膜片的盐截留率. 以质量浓度为 100 mg/L 的木糖(分子量 150)作为进料液,测定膜片对中性有机化合物的截留率. 加入适量的 0.1 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液调节进料溶液 pH 值至  $7.2 \pm 0.2$ . 其中,木糖浓度由总有机碳分析仪(岛津 TOC-VCPH)测量. NaCl 和  $\text{MgCl}_2$  溶液的电导率使用电导率仪(梅特勒-托利多 FE38)测定. 溶质截留率( $R, \%$ )通过公式(2)计算:

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

式中: $C_p$  和  $C_f$  分别为渗透液和进料液的溶质浓度,以电导率表示,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . 以上指标重复检测 3 次.

### 1.2.6 理论计算

计算基于 DFT 理论,采用 Gaussian 16 量化计

算软件<sup>[23]</sup>,以聚合后的 PIP-TMC 单元为代表,考察了端基-NH 中的 H 被乙二酰氯和磺酰氯取代前后,单元中酰胺键与 HOCl 的反应潜力. 首先在 B3LYP/6-311g(d,p)理论水平上完成了对各反应物和过渡态的几何优化和频率分析<sup>[24-28]</sup>,采用 SMD 溶剂模型表达溶剂效应<sup>[29]</sup>. 对于优化后的过渡态进行内禀反应坐标计算,以验证其几何结构<sup>[30]</sup>. 反应潜力以反应自由能垒( $\Delta G^\ddagger$ )表达,  $\Delta G^\ddagger$  为反应复合物与相应过渡态之间的吉布斯自由能差:

$$\Delta G^\ddagger=G_{\text{TS}}-G_{\text{RC}} \tag{3}$$

式中: $G_{\text{RC}}$  和  $G_{\text{TS}}$  分别为反应复合物和过渡态的吉布斯自由能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 自制膜 NFlab 和商品膜 NFH 接枝前后的性质表征

本实验利用 XPS 对膜表面活性层的元素组成进行了分析[图 2(a)和 2(c)]. 如图 2(a)和表 3 所

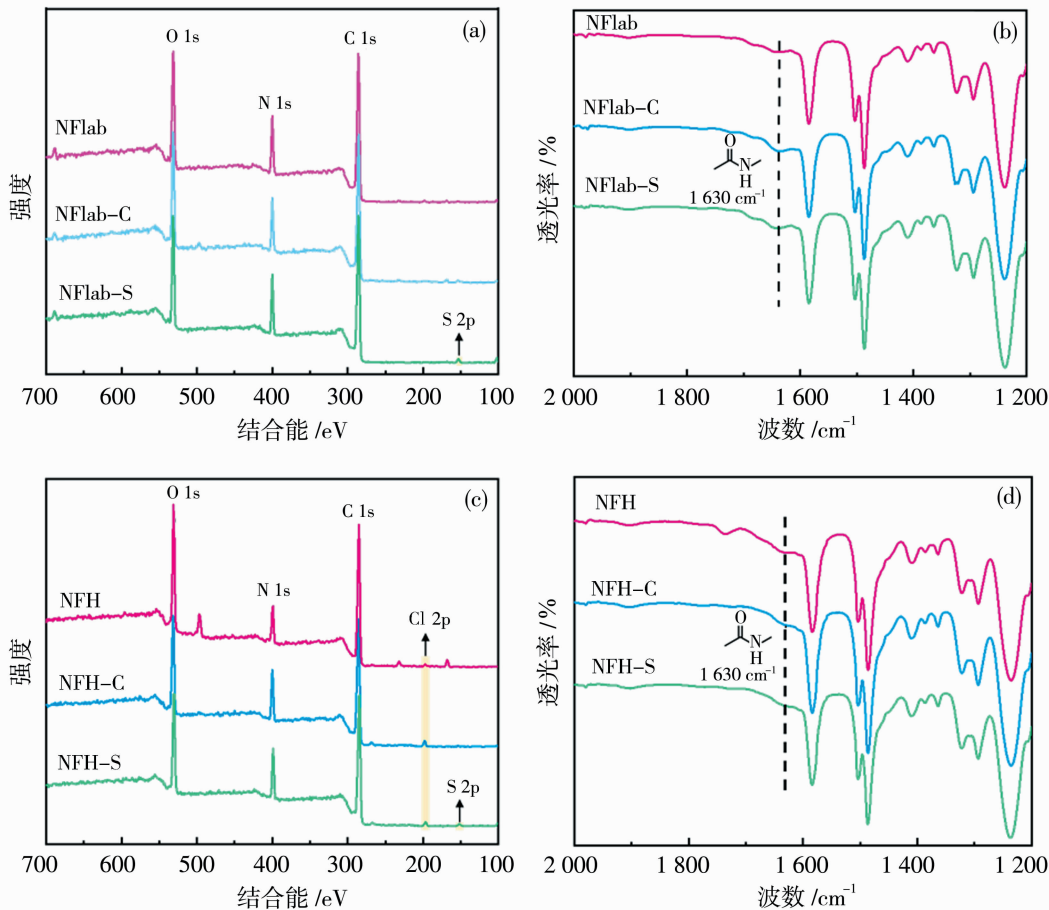


图 2 自制膜 NFlab、商品膜 NFH 及其接枝膜表面活性层的(a)、(c) XPS 光谱和(b)、(d) 红外光谱

Fig. 2 (a), (c) XPS spectra and (b), (d) FTIR spectra of active layers of NFlab, NFH, and their modified membranes

表 3 基于 XPS 检测的纳滤膜表面活性层元素组成

Table 3 Elemental compositions of the active layers of NF membranes based on XPS analysis

| 膜类型     | 元素质量分数/% |       |       |      |      |          |
|---------|----------|-------|-------|------|------|----------|
|         | C        | N     | O     | Cl   | S    | O/N(质量比) |
| NFlab   | 67.70    | 13.10 | 19.10 | 0.10 | —    | 1.46     |
| NFlab-C | 70.97    | 14.30 | 14.60 | 0.13 | —    | 1.02     |
| NFlab-S | 69.09    | 12.92 | 17.53 | 0.11 | 0.35 | 1.36     |
| NFH     | 65.96    | 11.92 | 21.65 | 0.47 | —    | 1.82     |
| NFH-C   | 66.69    | 13.63 | 18.88 | 0.80 | —    | 1.39     |
| NFH-S   | 66.85    | 13.01 | 19.01 | 1.02 | 0.11 | 1.46     |

示,根据 O 1s、N 1s 和 C 1s 的峰强度可得,自制膜 NFlab 中氧元素与氮元素的质量比(O/N)为 1.46,经过乙二酰氯和磺酰氯接枝之后,O/N 质量比分别降低至 1.02 和 1.36,表明接枝反应一定程度上提高了膜表面活性层的交联度. NFlab-S 膜的 XPS 图可以清晰观察到代表 S 元素的峰(S 2p),NFlab-C 和 NFlab-S 的 Cl 元素含量也略有增加,这都指示了接枝的成功. 然而,Cl 和 S 的质量分数皆低于 0.4%,这是由于接枝仅能在残留氨基上进行,且酰氯基团易水解,进一步导致了 Cl 含量的降低. 商品膜 NFH 的 XPS 光谱如图 2(c)所示,NFH 的 Cl 含量略高于自制膜,在图中可观察到位于 199.1 eV 的 Cl 2p 峰,其接枝前后的元素组成变化趋势与 NFlab 相同.

NFlab、NFH 及其接枝膜的红外光谱如图 2(b)和 2(d)所示. 可清晰观察到 1 630 cm<sup>-1</sup>处半芳香聚酰胺的特征吸收峰,这归因于酰胺键中 C=O 的伸缩振动. 红外光谱中未出现乙二酰氯和磺酰氯的显著特征吸收带,这可能是由于残留的可供接枝的氨

基较少所致.

**2.2 自制膜 NFlab 接枝前后的耐氯性能**

如图 3(a)所示,NFlab 的原始水渗透系数为 60 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),对 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和木糖截留率分别为 42.9%、85.9%和 76.3%. 经 7 000 mg/L 活性氯溶液处理 10 h 后,其水渗透系数稍降至 55 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa),这可能与氯化导致膜表面疏水性增强有关. 氯化后的 NFlab 对 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和木糖截留率分别为 54.6%、33.3%和 37.5%. 纳滤膜对阳离子的截留率很大程度上取决于离子的水合半径及其水合强弱. 对于晶体半径较大的离子,其电荷更分散,因此对水合水的结合力更弱,水合半径就相对较小. Na<sup>+</sup>的晶体半径大于 Mg<sup>2+</sup>,而水合 Na<sup>+</sup>的半径则小于水合 Mg<sup>2+</sup>. 此外,晶体半径较小的 Mg<sup>2+</sup>能够更强地将水分子保持在其水合层中,而水合 Na<sup>+</sup>对水分子的结合力更弱,因此在过滤时,膜对 Mg<sup>2+</sup>的截留更强,而水合 Na<sup>+</sup>将失去部分水合水而穿过纳滤膜<sup>[31]</sup>. 由此可见,氯化导致了 NFlab 膜表面负电荷增加,膜孔变大.

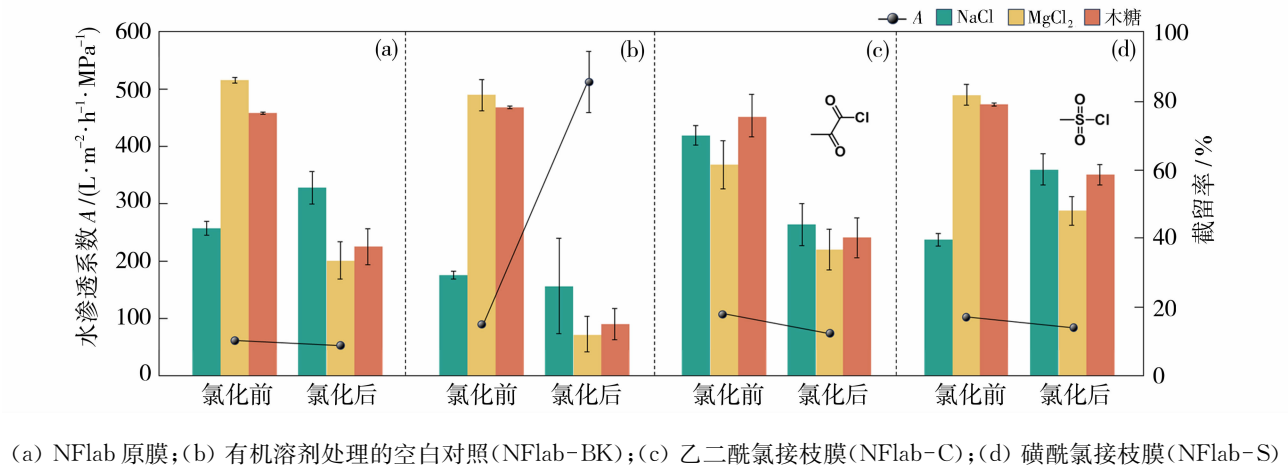


图 3 自制膜 NFlab 及其接枝处理后的耐氯性能

Fig. 3 The performance before and after chlorination of laboratory-made nanofiltration membrane NFlab and the modified membranes



经正己烷浸泡后,NFlab 膜表面暴露出更多—NH基团.如图 3(b)所示,NFlab-BK 的水渗透系数增加至  $91 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别为 29.7%、82.5% 和 79.1%. NFlab-BK 经  $7\,000 \text{ mg/L}$  活性氯溶液处理 10 h 后,水渗透系数增大到  $514 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别降低至 26.1%、11.8% 和 14.7%,其氯化后的膜结构破坏较 NFlab 更严重,由此可知,有机溶剂处理会降低纳滤膜耐氯性能.

图 3(c)展示了 NFlab 进行乙二酰氯接枝后的过滤性能和耐氯性能.与 NFlab 相比,NFlab-C 的水渗透系数增加至  $107 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ,对  $\text{Mg}^{2+}$  和木糖的截留率分别降至 61.3 和 75.6%,而对  $\text{Na}^+$  的截留率提高至 70.0%.由此可见,NFlab 的乙二酰氯接枝导致膜孔增大,膜表面的负电荷增加. NFlab-C 氯化后,其水渗透系数为  $93 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ , $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别为 43.8%、36.7% 和 40.3%,较 NFlab 而言,NFlab-C 耐氯性能略有提升,但效果十分有限,且在乙二酰氯接枝后,膜对  $\text{Mg}^{2+}$  和木糖的截留率下降,这表明乙二酰氯并不是理想的接枝基团.

磺酰氯基团的接枝效果如图 3(d)所示,与 NFlab 膜相比,NFlab-S 的过滤性能基本不变,水

渗透系数、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别为  $104 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 、39.7%、81.7% 和 78.6%. 其耐氯性能提升较明显,氯化 NFlab-S 的水渗透系数、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别为  $84 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 、59.8%、48.0% 和 58.4%. 由以上结果可知,磺酰氯是更优的接枝基团,但接枝膜在氯化后性能依旧出现一定程度衰减,这表明端基并不是唯一的氯化位点.

### 2.3 商品膜 NFH 接枝前后的耐氯性能

NFH 原膜的过滤性能如图 4(a)所示,其水渗透系数、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率分别为  $104 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 、62.2%、53.6% 和 70.2%. NFH 的耐氯性能优于自制膜 NFlab,氯化后,其水渗透系数和  $\text{Na}^+$  截留率稍微增加至  $117 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$  和 64.5%, $\text{Mg}^{2+}$  和木糖截留率降低至 43.3% 和 59.1%. 对 NFH 进行乙二酰氯接枝后的 NFH-C 对阳离子和木糖的截留率都有所提高,但其耐氯性能却显著降低.如前所述,有机溶剂处理会降低纳滤膜耐氯性能,对于 NFH,乙二酰氯接枝带来的耐氯性能提升无法弥补有机溶剂带来的负面影响,因此 NFH-C 耐氯性能降低. NFH 磺酰氯接枝膜的过滤性能和耐氯性能与 NFH 基本保持不变[图 4(c)]. 对商业化膜 NFH 的接枝实验再次表明,较乙二酰氯而言,磺酰氯是更优的接枝基团.

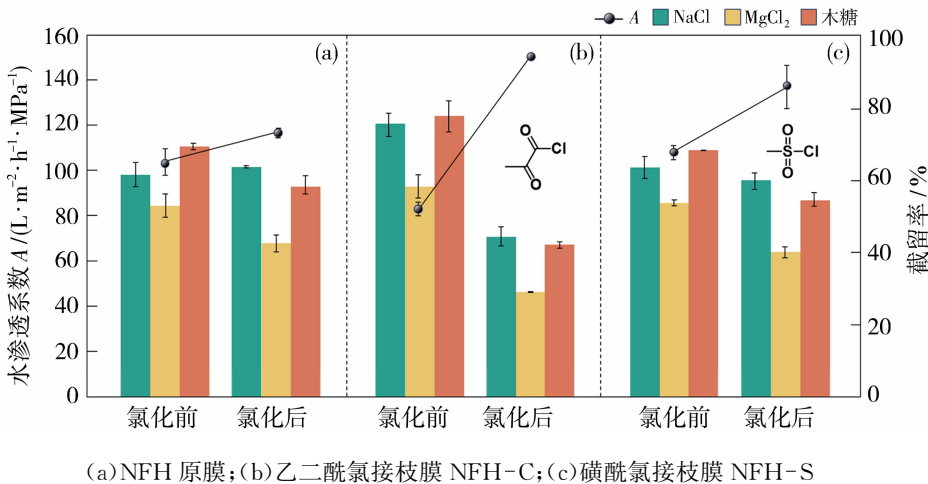


图 4 商品膜 NFH 及其接枝处理后的耐氯性能  
Fig. 4 The performance before and after chlorination of commercial nanofiltration membrane NFH and its modified membranes

### 2.4 接枝对酰胺键氯化的影响

我们的前期研究表明,次氯酸对于 PIP-TMC 半芳香纳滤膜结构的破坏主要发生在酰胺键上,水分子直接参与能够促进反应的发生<sup>[32]</sup>.因此本研

究采用基于 DFT 的量子化学计算,以膜单体[5-(哌嗪-1-基)间苯二甲酸]为对象,考察了接枝前后的膜单体结构及其中酰胺键与次氯酸的反应.

端基哌嗪 N 上的修饰对与其相连的原子的几

何结构影响较小,三个单体的酰胺键 N—C 键长皆为 0.14 nm,邻接 C—C 键键长皆为 0.15 nm,N—C—C 键角为 119. 接枝对酰胺键 N 和 C 上的电荷分布有一定影响. 如图 5 所示,NFlab 单体中,酰胺键 N 和 C 的 Mulliken 电荷分别为−0.393 和 0.440. 经过乙二酰氯修饰后,N 上的负电荷增加至−0.402,而 C 上的正电荷增加至 0.454,磺酰氯接枝则进一步使 N 和 C 上的电荷增加至−0.414 和 0.455. 接枝基本不影响单体的前线轨道分布,最高占据轨道(HOMO)上电子能量最高,决定了分子失电子的能力,通常是亲电反应的位点,如图 5 所示,3 个单体的 HOMO 都分布在哌嗪和酰胺键上. 在次氯酸分子中,由于 O 和 Cl 的电负性不同,Cl—O 键

是极化的( $\text{Cl}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-}$ ),Cl 带正电荷,倾向于进攻带有负电荷的位点,即在富电子处容易发生氯的亲电取代反应,O 带负电荷,能作为亲核试剂,进攻带有正电荷的反应位点<sup>[33]</sup>. 综上分析,次氯酸与膜单体反应时,酰胺键的 N 是 Cl 的主要反应位点之一,而接枝对单体与次氯酸的反应位点并无影响.

本研究进一步考察了接枝前后的膜单体中酰胺键与次氯酸的反应性,图 6 展示了 2 个水分子直接参与反应的情况. 酰胺键断键实际上是由次氯酸中的 Cl 在 N 上的亲电取代造成的,次氯酸中的 Cl 带有部分正电荷,而酰胺 N 带有负电荷,它们通过静电吸引靠近,2 个水分子通过氢键相互作用与整个体系形成环状过渡态,促进 H 的转移,最终 Cl 与 N

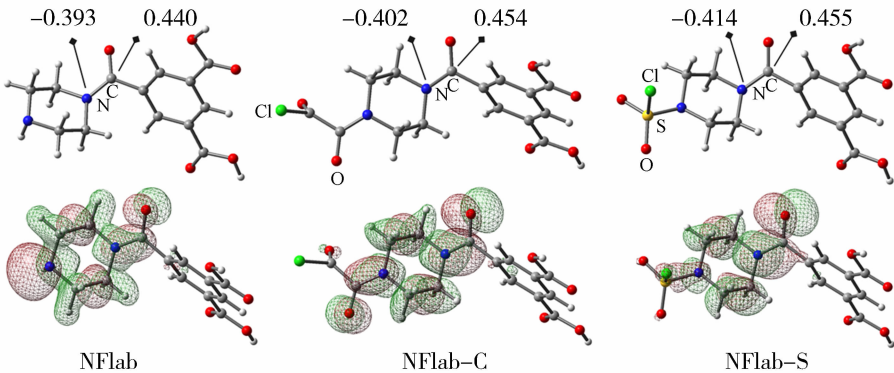


图 5 自制膜 NFlab 单体、乙二酰氯接枝(NFlab-C)单体、磺酰氯接枝(NFlab-S)单体的几何结构、Mulliken 电荷和 HOMO(等值面 0.02)

Fig. 5 Geometric structures, Mulliken charges and HOMO (isovalue = 0.02) of the membrane monomers of the self-made membrane NFlab, oxalyl chloride modified NFlab (NFlab-C), and sulfonyl chloride modified NFlab (NFlab-S)

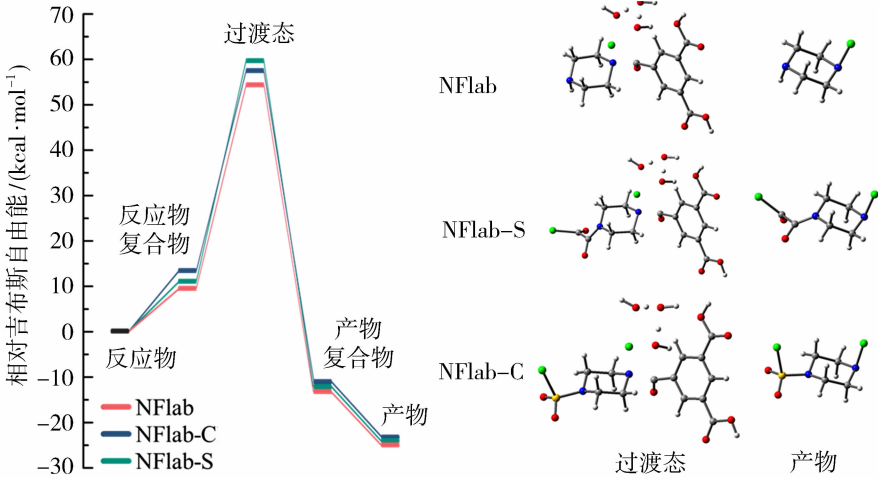


图 6 自制膜 NFlab 单体、乙二酰氯接枝(NFlab-C)单体、磺酰氯接枝(NFlab-S)单体与次氯酸反应的吉布斯自由能变化[kcal/mol, 1 kcal/mol≈4.19 kJ/mol, 反应温度 298.15K, 理论计算水平为 B3LYP/6-311g(d,p)]

Fig. 6 Free energy profiles for the amide cleavage by HOCl of the monomers of the self-made membrane NFlab, oxalyl chloride modified NFlab (NFlab-C), and sulfonyl chloride modified NFlab (NFlab-S) at 298.15 K [kcal/mol, 1 kcal/mol≈4.19 kJ/mol, calculations were performed at the B3LYP/6-311g(d,p) level]

成键,而酰胺键断开。NFlab、NFlab-C 和 NFlab-S 的反应能垒分别为 44.98、44.65 和 48.86 kcal/mol (1 kcal/mol $\approx$ 4.19 kJ/mol),由此可知,通过乙二酰氯接枝,酰胺键与次氯酸的反应活性基本不变,而磺酰氯接枝使得酰胺键与次氯酸的反应能垒提高了 3.87 kcal/mol,这表明磺酰氯接枝使得膜单体与氯的反应更难以进行,因此有利于提高膜的耐氯性能,但由此带来的能垒提高并不十分显著,可推测,减少酰胺键的反应活性并不是磺酰氯接枝提升膜耐氯性能的唯一机理。

### 3 结论

研究了端基接枝对半芳香纳滤膜耐氯性能的影响。实验对自制纳滤膜 NFlab 和商业化膜 NFH 进行末端哌嗪 NH 基团的乙二酰氯和磺酰氯接枝,并采用 XPS 验证接枝成功。氯化实验的结果表明,有机溶剂处理会降低纳滤膜耐氯性能。乙二酰氯接枝的 NFlab 对木糖和  $Mg^{2+}$  的截留率降低,而其耐氯性能仅有轻微提升,NFH 则表现出耐氯性能降低。磺酰氯接枝能显著提升 NFlab 的耐氯性能。对于商品膜 NFH,磺酰氯接枝膜在过滤性能和耐氯性能上与原膜基本保持一致,这表明磺酰氯是更为优良的接枝基团,能有效增强膜的稳定性。DFT 计算结果表明,酰胺键的 N 是主要氯化位点,接枝对单体的几何构型、前线轨道分布和反应位点影响较小,但会使得酰胺键中 N 的负电荷略微增加。乙二酰氯接枝后,酰胺键与次氯酸的反应活性基本不变,而磺酰氯接枝使得酰胺键与次氯酸的反应能垒提高了 3.87 kcal/mol,一定程度上减少了酰胺键的反应活性,这有利于提高膜的耐氯性能。

**致谢:**广西师范大学环境与资源学院傅雯洁副教授为本研究提供了理论计算支持,在此表示衷心感谢。

### 参考文献:

- [1] Mohammad A W, Teow Y H, Ang W L, *et al.* Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects[J]. Desalination, 2015, 356: 226–254.
- [2] Pearce G K. Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment[J]. Filtr Separat, 2007, 44: 24–27.
- [3] Stevens D M, Shu J Y, Reichert M, *et al.* Next-generation nanoporous materials: Progress and prospects for reverse osmosis and nanofiltration[J]. Ind Eng Chem Res, 2017, 56(38): 10526–10551.
- [4] 侯琴,衣刚,卢彦斌,等.一种耐氯性聚酰胺纳滤膜制备及耐氯性评价[J].膜科学与技术,2023,43(4): 69–74.
- [5] Zhou Z, Lu D, Li X, *et al.* Fabrication of highly permeable polyamide membranes with large “leaf-like” surface nanostructures on inorganic supports for organic solvent nanofiltration[J]. J Membr Sci, 2020, 601: 117932.
- [6] Coronell O, Mariñas B J, Cahill D G. Depth heterogeneity of fully aromatic polyamide active layers in reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. Environ Sci Tech, 2011, 45(10): 4513–4520.
- [7] Zhao Y, Tong X, Chen Y. Fit-for-purpose design of nanofiltration membranes for simultaneous nutrient recovery and micropollutant removal[J]. Environ Sci Tech, 2021, 55(5): 3352–3361.
- [8] Kucera J. Biofouling of polyamide membranes: Fouling mechanisms, current mitigation and cleaning strategies, and future prospects[J]. Membranes, 2019, 9(9): 111.
- [9] Bucs S S, Farhat N, Kruithof J C, *et al.* Review on strategies for biofouling mitigation in spiral wound membrane systems[J]. Desalination, 2018, 434: 189–197.
- [10] Huang J, Luo J, Chen X, *et al.* How do chemical cleaning agents act on polyamide nanofiltration membrane and fouling layer? [J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(40): 17653–17670.
- [11] Gohil J M, Suresh A K. Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies[J]. J Membr Sci, 2017, 541: 108–126.
- [12] 李梦菲,杨少霞,杨宏伟,等.哌嗪聚酰胺纳滤膜的氯氧化特性及机理[J].膜科学与技术,2023,43(1): 27–36.
- [13] Do V T, Tang C Y, Reinhard M, *et al.* Degradation of polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes by hypochlorite[J]. Environ Sci Tech, 2012, 46(2): 852–859.
- [14] Do V T, Tang C Y, Reinhard M, *et al.* Effects of chlorine exposure conditions on physiochemical properties and performance of a polyamide membrane-mechanisms and implications[J]. Environ Sci Tech, 2012, 46(24): 13184–13192.
- [15] Simon A, McDonald J A, Khan S J, *et al.* Effects of caustic cleaning on pore size of nanofiltration membranes and their rejection of trace organic chemicals



- [J]. *J Membr Sci*, 2013, 447: 153–162.
- [16] Gaudichet-Maurin E, Thominet F. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions[J]. *J Membr Sci*, 2006, 282(1): 198–204.
- [17] Rouaix S, Causserand C, Aïmar P. Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties[J]. *J Membr Sci*, 2006, 277(1): 137–147.
- [18] García-Pacheco R, Landaburu-Aguirre J, Lejarazu-Larrañaga A, *et al.* Free chlorine exposure dose (ppm · h) and its impact on membranes ageing and recycling potential[J]. *Desalination*, 2019, 457: 133–143.
- [19] Lee J H, Chung J Y, Chan E P, *et al.* Correlating chlorine-induced changes in mechanical properties to performance in polyamide-based thin film composite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2013, 433: 72–79.
- [20] Verbeke R, Gómez V, Koschine T, *et al.* Real-scale chlorination at pH4 of BW30 TFC membranes and their physicochemical characterization[J]. *J Membr Sci*, 2018, 551: 123–135.
- [21] Liu S, Wu C, Hou X, *et al.* Understanding the chlorination mechanism and the chlorine-induced separation performance evolution of polypiperazine-amide nanofiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 2019, 573: 36–45.
- [22] 嵇华忠, 韩家凯, 钱璟俐, 等. 表面接枝 TAPI 改善聚酰胺纳滤膜的耐氯性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(2): 87–94.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 16 rev. C. 01[CP]. Wallingford, CT, 2016.
- [24] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, *et al.* Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72, (1): 650–654.
- [25] McLean A D, Chandler G S. Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $z=11-18$ [J]. *J Chem Phys*, 1980, 72(10): 5639–5648.
- [26] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the colless-vietti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys Rev B*, 1988, 37(2): 785–789.
- [27] Binning J R C, Curtiss L A. Compact contracted basis sets for third-row atoms: Ga-kr[J]. *J Comput Chem*, 1990, 11(10): 1206–1216.
- [28] Becke A D. Density-functional thermochemistry. Iii. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [29] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(18): 6378–6396.
- [30] Fukui K. The path of chemical reactions-the irc approach[J]. *Acc Chem Res*, 1981, 14(12): 363–368.
- [31] Tansel B, Sager J, Rector T, *et al.* Significance of hydrated radius and hydration shells on ionic permeability during nanofiltration in dead end and cross flow modes[J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 51(1): 40–47.
- [32] Li M F, Yang S X, Fu W J, *et al.* Chlorine degradation of semi-aromatic polypiperazine-amide membranes and the mechanisms[J]. *J Membr Sci*, 2024, 696: 122469.
- [33] Fu W, Li B, Yang J, *et al.* New insights into the chlorination of sulfonamide: Smiles-type rearrangement, desulfation, and product toxicity[J]. *Chem Eng J*, 2018, 331: 785–793.

## The impact of end-group grafting on the chlorine resistance of semi-aromatic nanofiltration membranes

WANG Yuan<sup>1</sup>, LI Mengfei<sup>2, 3</sup>, WANG Zhiqiang<sup>3</sup>,  
YANG Shaoxia<sup>2</sup>, WANG Xiaomao<sup>3</sup>

(1. Liyuan Water Design & Consultation Co., Ltd., Shenzhen 518001, China; 2. School of Water Conservancy and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 100084, China; 3. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Semi-aromatic polyamide nanofiltration membranes play a crucial role in drinking water

treatment due to their high retention selectivity, large water flux, ease of integration, and scalability. However, their low resistance to active chlorine limits widespread application. This study investigated the effects of grafting with oxalyl chloride and sulfonyl chloride on enhancing membrane chlorine resistance. Grafting with oxalyl chloride decreased retention rates for xylose and  $\text{Mg}^{2+}$ , albeit with slightly improved chlorine resistance in lab-made NFlab membranes. In addition, commercial NFH membranes exhibited significantly reduced chlorine resistance after oxalyl chloride grafting. Sulfonyl chloride grafting maintained the filtration performance of the original membrane and notably enhanced chlorine resistance in NFlab membranes. DFT calculations on membrane monomers revealed that the nitrogen in the amide bond was a primary reactive site for hypochlorous acid. Grafting led to minor changes in geometric configuration and reaction sites but increased the negative charge on the amide nitrogen. Transition state optimizations demonstrated that sulfonyl chloride grafting increased the reaction barrier for amide bond with hypochlorous acid, thereby improving membrane chlorine resistance.

**Key words:** semi-aromatic nanofiltration membrane; chlorination; retention rate; grafting; reaction energy barrier

## 神奇！登上《科学》的浙大“膜”法

浙江大学教授徐志康,百人计划研究员杨皓程、张超所在的聚合物分离膜及其表界面工程团队突破传统膜分离范式,提出了一种基于亲水膜/疏水膜组成的限域空间狭缝(Janus Channel of Membranes, JCM)的新概念与原型器件,从而发展了一类简单且高效的油水乳液同步分离技术,成功实现了 97% 的油回收和 75% 的水回收. 相关研究成果以“Janus Channel of Membranes Enables Concurrent Oil and Water Recovery from Emulsions”为题,发表于 Science.

油水乳液是一种相对稳定的油水混合物,主要分为水包油和油包水两种类型. 要将油水乳液中的油相和水相同步高效分离尤为困难. 徐志康教授团队在聚合物分离膜及其表界面工程领域深耕二十余年,通过分离膜表面工程技术,研发了一系列超亲水的分离膜材料,可从水包油乳液中选择性地分离水相. 同时,他们也研发出一种表面性质迥异、一面亲水一面疏水的“两面神”非对称多孔膜,能够实现水包油乳液中分散油滴的捕获与分离. 然而,上述研究仍只能实现有水乳液中单一组分的分离. 通过大量实验,团队发现,在亲水膜和疏水膜所共同组成的狭缝空间中分离水包油乳液时,当狭缝宽度较大,亲水膜和疏水膜之间互不干涉,分离效率低. 但是,当狭缝宽度从 100 nm 以上逐步缩小至 4 nm 时,水、油回收效率发生了质的飞跃. 疏水侧的油回收率从 5% 大幅提升至 97%,亲水侧的水回收率也从 19% 提高至 75%.

“基于亲水膜/疏水膜组成的限域空间狭缝实现水油双向同步分离,对于膜科学领域而言,是分离概念和器件的重大突破与创新.”徐志康说.

团队分别构建了仅具有单侧亲水膜或单侧疏水膜的狭缝,发现尽管狭缝的“挤压”能够增强单一亲水膜或疏水膜的分离效率,但其油水回收率仍显著低于同时存在亲水膜与疏水膜的狭缝. 特别是在乳化剂含量较高时,虽然三种狭缝的水、油回收率均有所下降,但相较于单一膜构建的狭缝,亲水/疏水双膜狭缝的水、油回收率降幅较小,展现出其处理稳定乳液的显著优势.

值得一提的是,团队意外地发现分离过程中,亲水膜移除水相导致乳液浓度增加,促进了乳滴的碰撞、聚并和破乳,提升了油相的渗透通量. 与此同时,油相的持续移除又有助于降低膜表面的乳液浓度,进而减轻了因浓差极化现象对亲水膜渗透通量的抑制作用. 该过程中形成了一种积极的“正向反馈机制”,使得同步分离效率大幅提高.

“这个系统用到的膜材料简单,分离高效,能够广泛应用于不同类型的水包油和油包水乳液体系.”杨皓程介绍,当亲水膜的表面电荷与乳化剂的荷电性一致时,膜的抗污染性能得到显著提升,从而表现出更高的分离效率.

“表面界面连枝花,油水分离不离她;亲水疏水膜狭缝,弦歌不辍灼芳华.”徐志康表示,这项研究是团队多年沉淀后的又一重大发现,在环境保护、资源回收等多个领域都具有非常广阔的应用前景,团队成员将继续深入研究,推动技术进步和落地转化.