

# 己六醇表面接枝改性制备抗污染聚酰胺反渗透膜研究

张笑雨<sup>1,2</sup>, 田欣霞<sup>2</sup>, 荆兆敬<sup>3</sup>, 田磊<sup>2</sup>, 王海涛<sup>1</sup>, 魏杨扬<sup>2</sup>,  
常娜<sup>4</sup>, 王剑<sup>2\*</sup>, 李兆魁<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 3. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387;  
4. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

**摘要:** 芳香族聚酰胺反渗透膜已广泛应用于海水及苦咸水淡化、废水处理及回用等领域,然而膜污染一直是制约反渗透系统经济性、稳定性和可靠性的关键问题之一。利用界面聚合后聚酰胺表面残留的酰氯基团,以己六醇为抗污染功能单体,对聚酰胺膜进行表面接枝改性,制备抗污染的高通量反渗透膜。实验结果表明,改性后的反渗透膜具有更小的接触角、更大的粗糙度、更大的水通量及更强的抗污染性。在保持脱盐率不变的前提下,改性膜(M-2)的水通量较未改性膜提高46.6%[达到61.0 L/(m<sup>2</sup>·h)]。采用牛血清蛋白进行膜表面污染实验,改性膜(M-2)的水通量下降率(17.4%)低于未改性膜(20.0%),采用纯水清洗后,改性膜(M-2)的通量恢复率(87.3%)高于未改性膜(84.1%)。结果显示,己六醇表面接枝改性反渗透膜能显著提高膜的水通量和抗污染性能。

**关键词:** 反渗透膜; 己六醇; 接枝改性; 水通量; 抗污染

**中图分类号:** TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0030-10

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.004

随着社会经济快速发展和人口的持续增加,淡水资源紧缺的局面正在逐渐显现,成为全球可持续发展所面临的重要挑战之一。反渗透膜技术凭借其良好的脱盐性能、装置结构紧凑、占地面积小、操作简便、投资省等优势<sup>[1]</sup>,已广泛应用在海水和苦咸水淡化以及废水资源化等领域。然而反渗透膜技术在实际应用过程中仍然面临着众多问题,特别是膜污

染一直困扰着聚酰胺反渗透的发展,其中有机污染约占所有体系问题的60%~80%<sup>[2]</sup>。污染现象的产生导致了反渗透系统运行过程中需频繁的化学清洗,直接降低反渗透膜和膜元件的使用寿命,同时增加反渗透系统的运行成本。因此,新型抗污染聚酰胺反渗透膜的研发具有重要的意义。

调节聚酰胺层的化学结构和表面电荷性质是提

收稿日期: 2024-08-15; 修改稿收到日期: 2024-09-19

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFE0101000); 天津市科技计划项目(23ZGXCXY00040); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2024-QR-04, K-JBYWF-2024-T07)

第一作者简介: 张笑雨(1997-),女,河北邯郸人,硕士生,研究方向为抗污染反渗透膜。\* 通讯作者, E-mail: wangjian@isdmu.com.cn

引用本文: 张笑雨,田欣霞,荆兆敬,等. 己六醇表面接枝改性制备抗污染聚酰胺反渗透膜研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 30-39.

Citation: Zhang X Y, Tian X X, Jing Z J, *et al.* Fabrication of antifouling polyamide reverse osmosis membrane by surface grafting of dulcitol[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 30-39.

高反渗透膜抗污染性的有效途径,常用的方法包括表面改性<sup>[3-5]</sup>、开发新型单体<sup>[6-8]</sup>、引入添加剂<sup>[9-10]</sup>、微波辅助热处理<sup>[11]</sup>等。这些方法中,表面改性法因其过程简单、易于操作、适合大规模生产而广受青睐<sup>[12]</sup>。常用的表面改性方法包含表面物理涂覆<sup>[13-14]</sup>和接枝改性<sup>[15-17]</sup>,其中,接枝改性是指利用聚酰胺膜表面残留的活性基团,将接枝聚合物键合在膜表面。表面接枝可赋予膜特定的功能,如亲水性、抗污染性和耐氯性等。如 Kang 等<sup>[18]</sup>利用反渗透膜表面残留的氨基和酰氯基等活性基团,将亲水性的聚乙二醇(PEG)链段接枝到膜表面,提高膜表面的亲水性,且 PEG 链段本身可起到分子刷的作用,能对污染物起到阻碍作用。Liu<sup>[19]</sup>和 Hu<sup>[20]</sup>等分别采用过硫酸钾引发和戊二醛链接两种方式将亲水性聚乙烯醇(PVA)接枝到聚酰胺复合膜表面,提升其亲水性,使得改性膜抗污染性能明显提升。与物理涂覆相比,表面接枝中聚合物与膜表面的结合力更强,膜结构和性能具有长效稳定性,有效解决物理涂覆稳定性较差、功能层不均匀和长期使用易失效等问题<sup>[21]</sup>,在提高水渗透性、抗污染方面表现出良好的前景<sup>[22]</sup>。

己六醇是一种无色、化学性质稳定且耐热性好的有机化合物,其分子结构中包含 6 个羟基,可进行酯化、醚化、缩醛化等反应<sup>[23]</sup>。由于己六醇分子中含有多个羟基,可与水分子形成氢键,有效地结合水分子,促进水分子传递,同时在膜表面形成水化层,这层水化层能阻止污染物与膜表面直接接触,减少污染物的吸附,有利于提高反渗透膜的抗污染性。本研究以己六醇作为功能单体,通过其与膜表面残留的酰氯基团的反应,接枝到反渗透膜表面。通过衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、固体表面流动电位分析仪、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)等方法分析己六醇接枝改性对膜表面化学结构、荷电性和微观形貌的影响。基于此,进一步探讨接枝改性策略对反渗透膜选择透过性的优化效果,同时采用牛血清蛋白作为模型物质考察膜的抗污染性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

间苯二胺(MPD,质量分数 99.9%)和均苯三甲酰氯(TMC,质量分数 98%)分别购自浙江安诺芳胺

化工有限公司和 Alfa Aesar 公司;(±)-10-樟脑磺酸(CSA,质量分数>98%)来自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;三乙胺(TEA,分析纯)和氯化钠(NaCl,质量分数 99.5%),购于天津科密欧化学试剂有限公司;己六醇(质量分数>98%)来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;PSf 基膜[水通量为 600 L/(m<sup>2</sup>·h),孔径为 20 nm]来自自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所。

### 1.2 反渗透膜制备和表面改性

在聚砜超滤膜上采用 MPD 和 TMC 界面聚合制备聚酰胺反渗透膜。实验流程如图 1 所示,首先将聚砜基膜于纯水中浸泡 24 h 后待用,将清洗后的聚砜基膜固定在聚四氟乙烯框架上,再用压缩氮气将聚砜基膜表面的去离子水吹干,将水相溶液(MPD 质量分数为 3%,TEA 质量分数为 1.7%,CSA 质量分数为 3.9%)缓慢倒在聚砜基膜表面并浸润 1 min,随即倒掉,用压缩氮气吹扫膜表面至无明显液滴。再将有机相溶液(TMC 质量分数为 0.15%的 Isopar G 溶液)倒在膜表面浸润 1 min,倒掉膜表面残余的有机相溶液,将膜放入烘箱中,于 90 °C 热处理 5 min,得到初生反渗透膜,记为 M-0。

将 TEA 溶解于去离子水中,制成 TEA 质量分数为 1%的溶液,将己六醇溶解在上述水溶液中,制成质量分数分别为 1%、2%、3%和 4%的改性溶液。将改性溶液倾倒在热处理后的初生反渗透膜表面,改性溶液与聚酰胺分离层接触 5 min 后,倒掉多余的改性溶液,用纯水冲洗膜表面 3~5 遍,然后将膜浸泡在去离子水中备用。采用己六醇质量分数分别为 1%、2%、3%和 4%的溶液改性所得膜分别记为 M-1、M-2、M-3 和 M-4。作为对比实验,将 TEA 质量分数为 1%水溶液倾倒在初生反渗透膜表面,溶液与聚酰胺分离层接触 5 min,所得膜记为 M-5。

为了验证己六醇与有机相单体 TMC 的反应活性,分别采用仅含有己六醇的水溶液以及同时含有己六醇和 TEA 的水溶液作为水相溶液,与含有 TMC 的有机相溶液界面聚合制备反渗透膜,分别记为 M-6 和 M-7。此外,采用同时含有己六醇和 TEA 的水溶液作为水相溶液,与含有 TMC 的有机相溶液在自由界面反应,观察聚合产物的生成。

### 1.3 膜的结构表征

在表征之前,用去离子水冲洗所有制备的膜,并在 45 °C 真空烘箱中干燥 12 h。

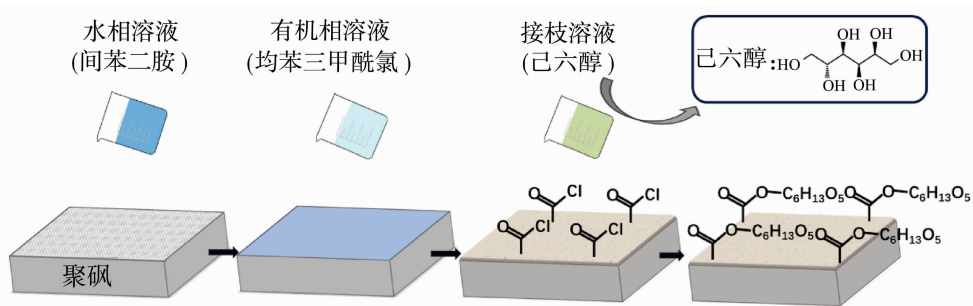


图 1 反渗透膜制备和表面改性流程图

Fig. 1 Schematic diagram of reverse osmosis membrane preparation

### 1.3.1 化学成分

采用衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)测定聚酰胺分离层的化学组成,采用 X 射线光电子能谱(XPS)测定聚酰胺分离层的元素组成。

### 1.3.2 微观形貌

采用扫描电子显微镜(SEM)对反渗透膜表面微观形貌进行表征,测试前,采用离子溅射仪(MSP-mini,日本 VACUUM DEVICE 公司)对样品进行喷金处理。采用原子力显微镜(AFM)测试反渗透膜表面平均粗糙度( $R_a$ )和均方根粗糙度( $R_{ms}$ ),扫描区间尺寸为  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 。

### 1.3.3 表面性质

采用静滴接触角测量仪(CA,jc2000D3,上海中晨数字技术设备有限公司)测量膜表面水静态接触角,测量至少 10 个随机位置,结果取平均值。采用固体表面流动电位分析仪(SurPASS 3,奥地利 Anton Paar 公司)测定 pH 在 2.5~9.5 范围内膜表面的 Zeta 电位,背景电解质溶液为 1 mmol/L KCl 溶液。

## 1.4 膜性能测试

### 1.4.1 水通量和脱盐率

反渗透膜选择透过性能通过测量膜渗透通量和截留率来表征。采用错流式反渗透膜评价装置(膜池有效面积为  $29.2\ \text{cm}^2$ ),以质量浓度 32 000 mg/L 的 NaCl 水溶液为原料液,在进水压力 5.52 MPa、测试温度( $25 \pm 0.1$ ) °C 的恒温恒压下预压 30 min,测量特定时间内透过液的体积和电导率,来计算膜的水通量和脱盐率。产水电导率采用电导率仪(6PFC,美国 Myronl 公司)测量。计算公式如式(1)和式(2)所示。

$$J_w = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: $J_w$  为通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $V$  为透过液体积,  $\text{L}$ ;  $t$

为运行时间,  $\text{h}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ 。

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

式中: $R$  为脱盐率, %;  $C_p$  为透过液电导率,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ;  $C_f$  为进料液电导率,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

### 1.4.2 抗污染测试

采用牛血清白蛋白(BSA)进行反渗透膜抗污染测试,步骤如图 2 所示。首先采用质量浓度 32 000 mg/L 的 NaCl 溶液,将膜在 5.52 MPa 下预压 30 min 后,监测水通量( $J_w$ ) 150 min,至其值不再连续下降。将牛血清蛋白(500 mg/L)加入 NaCl 溶液中,于 5.52 MPa 下继续运行 450 min,测定渗透通量,计算通量下降率。将膜片取出、清洗,再以 32 000 mg/L 的 NaCl 溶液为测试液,在 5.52 MPa 下测定清洗后的渗透通量( $J_{\text{rec}}$ ),计算通量恢复率  $\text{FRR}_f$ ,计算公式如式(3)所示。

$$\text{FRR}_f = \frac{J_{\text{rec}}}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $J_{\text{rec}}$  为清洗后的渗透通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $J_0$  为初始的渗透通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性前后聚酰胺膜表面化学组成

#### 2.1.1 ATR-FTIR 分析

图 3(a)为聚酰胺膜的 ATR-FTIR 光谱图,由于 PA 层相对较薄(约 200 nm),可以检测到 PSf 的官能团。在  $1\ 237\ \text{cm}^{-1}$  (C—O—C 的振动)和  $1\ 585\ \text{cm}^{-1}$  (芳环的平面弯曲振动)的特征峰归因于 PSf 基膜。在  $1\ 542\ \text{cm}^{-1}$  (酰胺 II, C—N 伸缩振动)<sup>[24]</sup>、 $1\ 609\ \text{cm}^{-1}$  (C=C 伸缩振动)和  $1\ 664\ \text{cm}^{-1}$  (酰胺 I, C=O 伸缩振动)处出现的特征峰归因于 PA 层,证实了在 PSf 基膜上成功合成了 PA 分离层<sup>[25]</sup>。此外,  $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$  处的弱吸收峰归因于残余

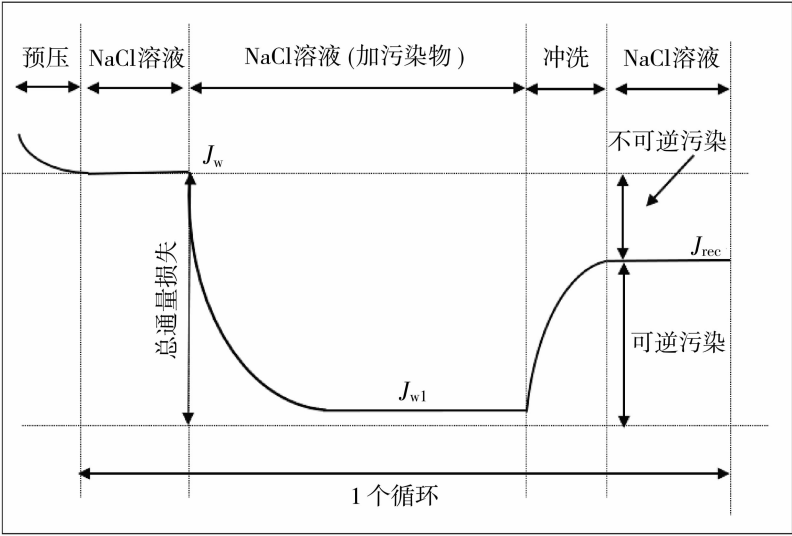
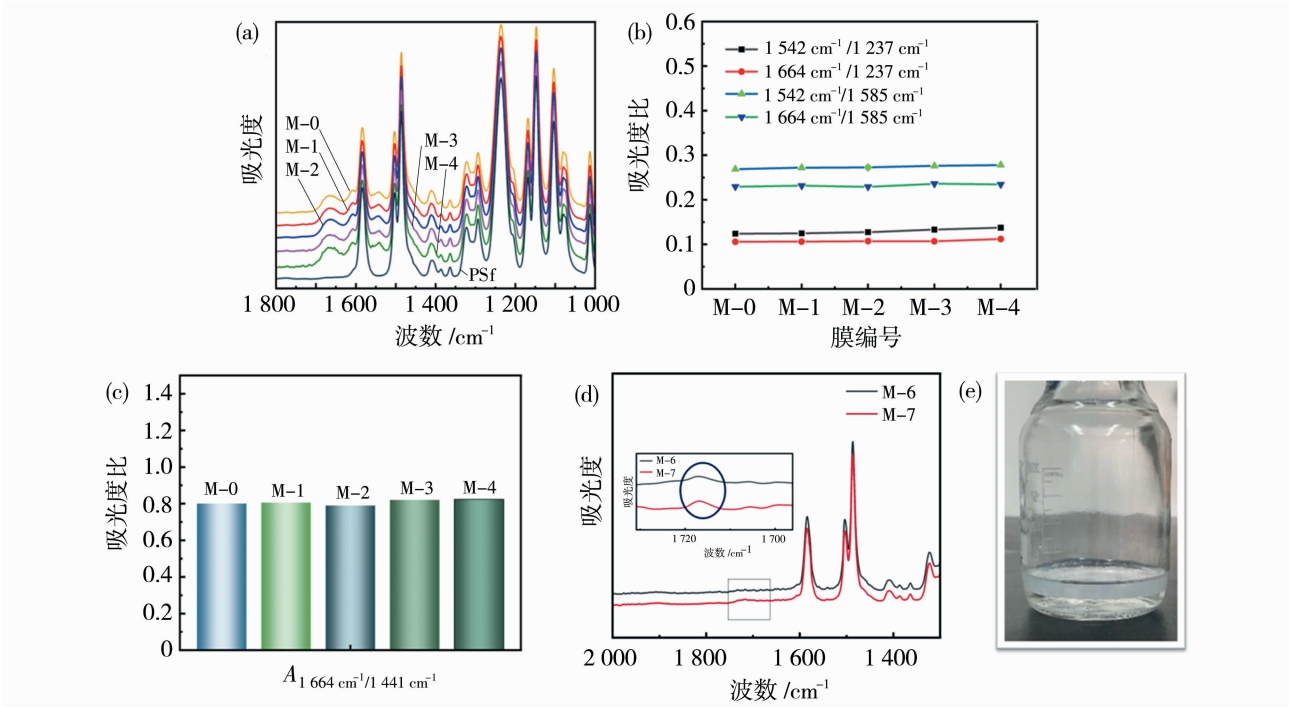


图 2 反渗透膜抗污染性能评价策略示意图

Fig. 2 Schematic diagram of evaluation strategy for antifouling property of reverse osmosis membrane



(a) 反渗透膜的红外谱图; (b) PA 特征吸收峰(1 542 和 1 664  $\text{cm}^{-1}$ )和 PSf 特征吸收峰(1 237 和 1 585  $\text{cm}^{-1}$ ) 之间的相对吸光度比值; (c) 反渗透膜的交联度; (d) 反渗透膜(M-6、M-7)的红外谱图; (e) 接枝溶液与油相溶液自由界面反应

图 3 反渗透膜分离层的红外光谱分析及酰氯与己六醇的反应性分析

Fig. 3 FTIR analysis of polyamide layer and the reactivity between dulcitol and trimesoyl chloride

酰基氯水解产生的羧基中的 O—H 伸缩振动<sup>[26]</sup>。

通过分析 PA 层与 PSf 基膜之间典型峰的相对吸光度比,可用以考察 PA 的总量<sup>[27]</sup>。利用 PA 在 1 542、1 664  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰分别与 PSf 在 1 237、

1 585  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰比值考察 PA 总量的变化,如图 3(b)所示,与未改性膜 M-0 相比,M-1、M-2、M-3和 M-4 膜的特征峰比值均不变,即 PA 的总量不变,结果表明己六醇的接枝不会影响界面聚合过

程。

酰基氯水解产生的羧基是影响交联度的关键因素<sup>[28]</sup>。通过 PA 层在 1 664 cm<sup>-1</sup> 的酰胺 I 特征峰与 1 442 cm<sup>-1</sup> 处羧基特征峰相比考察反渗透膜的交联度。如图 3(c) 所示,与 M-0 膜相比,M-1、M-2、M-3 和 M-4 膜交联度几乎没有变化。结果表明己六醇的化学接枝不会影响聚酰胺膜的交联。

膜 M-6 和 M-7 在 1 720 cm<sup>-1</sup> 附近出现酯基的伸缩振动特征峰,如图 3(d) 所示,表明己六醇中的一 OH 与酰基氯反应生成了酯类化合物。为进一步确定该化学反应,将 TMC 的 Isopar G 溶液缓慢倒入己六醇水溶液中,观察到在水油两相界面处迅速形成薄膜,如图 3(e) 所示,进一步直观地证明己六醇与酰基氯发生了化学反应,因此采用本文方法能够实现己六醇在聚酰胺反渗透膜表面接枝。

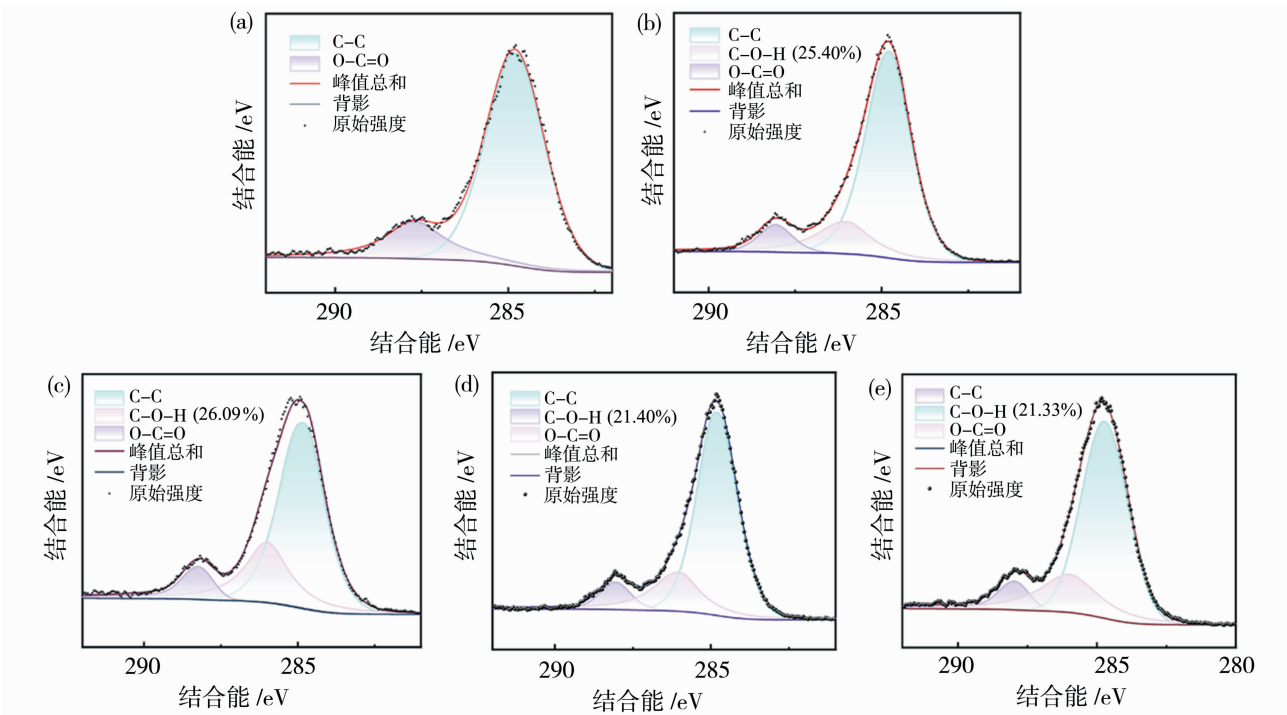
2.1.2 XPS 分析

XPS 是一种高度表面敏感的技术,能够测量表面区域顶部 1~5 nm 深度的元素组成和化学结合信息,检测限约为 0.01 单层或总元素浓度的 0.10%。图 4 为反渗透膜的 C 1s 分峰图,包括 C-C(284.8 eV)、C-O-H(286 eV)、O-C=O(288.9 eV)。表 1 列出了聚酰胺分离层中 C-C、

C-O-H 和 O-C=O 的相对含量,改性后聚酰胺分离层表面出现己六醇的特征官能团 C-O-H,证明己六醇成功接枝在膜表面。随着改性液中己六醇浓度的增加,C-O-H 基团含量先增大后降低,最后趋于不变,改性膜 M-2 表面 C-O-H 基团含量最大,为 26.09%。分析认为,当接枝溶液中己六醇质量分数大于 2% 时,可明显观察到溶液中有己六醇析出,析出的己六醇固体易在膜表面形成沉淀,而形成的沉淀会覆盖住膜表面的接枝位点,减少了己六醇的接枝量,因此 C-O-H 基团的含量会呈现先增大后降低的趋势。

2.2 改性前后膜的表面形貌

采用 SEM 和 AFM 观察反渗透膜形貌,结果如图 5 所示,SEM 图和 AFM 图显示膜表面在接枝改性前后均呈现出典型的“峰-谷”结构,膜的表面形貌未发生明显变化,这是由于己六醇在聚酰胺表面的接枝是小分子层面的接枝,不会造成形貌上的明显改变。表 2 列出了改性前后膜表面的平均粗糙度(R<sub>a</sub>)和均方根粗糙度(R<sub>ms</sub>)值,其中 M-0 膜的 R<sub>a</sub> 为 41.46 nm,R<sub>ms</sub> 为 52.22 nm,相较 M-0 膜,接枝膜的表面粗糙度提高。尤其 M-2 膜的粗糙度相对最高,R<sub>a</sub> 为 53.02 nm,且 R<sub>ms</sub> 为 66.42 nm。



(a) M-0 膜; (b) M-1 膜; (c) M-2 膜; (d) M-3 膜; (e) M-4 膜

图 4 反渗透膜的 C 1s 分峰图

Fig. 4 The C 1s peak images of reverse osmosis membranes



表 1 反渗透膜的 C 元素官能团占比

Table 1 Proportion of C functional groups of reverse osmosis membranes

膜编号	C 元素官能团原子百分比/%		
	C—C	C—O—H	O—C=O
M-0	80.72	—	19.28
M-1	66.83	25.40	6.67
M-2	64.12	26.09	9.79
M-3	70.81	21.40	7.79
M-4	69.72	21.33	8.95

SEM

M-0

M-1

M-2

M-3

M-4

(a1)

(b1)

(c1)

(d1)

(e1)

AFM

(a2)

(b2)

(c2)

(d2)

(e2)

图 5 反渗透膜的 SEM 图和 AFM 图

Fig. 5 SEM images and AFM images of reverse osmosis membrane

表 2 反渗透膜的平均粗糙度  $R_a$  和  
均方根粗糙度  $R_{ms}$

Table 2 The average roughness  $R_a$  and root-mean-square roughness  $R_{ms}$  of the reverse osmosis membranes

膜编号	平均粗糙度 $R_a$ /nm	均方根粗糙度 $R_{ms}$ /nm
M-0	41.46±2.23	52.22±2.61
M-1	49.39±3.33	62.44±3.62
M-2	53.02±3.22	66.42±3.34
M-3	47.91±4.12	66.00±4.35
M-4	52.50±3.13	66.84±3.68

2.3 改性前后膜的亲水性和 Zeta 电位变化

2.3.1 亲水性

采用接触角测试反渗透膜的亲水性。结果如图 6(a)所示,可观察到,接触角先降低后升高最终趋于稳定,这是因为,在一定范围内增加接枝溶液的浓度可以有效改善膜表面亲水性,从而降低水接触角,但超过一定范围后,过多的接枝物会影响膜表面的均匀性和结构稳定性,水接触角反而增大。且接触角的变化也与接枝单体接枝含量的变化有关,由 2.1.2 中 XPS 分析结果可知,当己六醇质量分数超过 2% 时,膜表面的接枝含量开始下降,亲水单体改性效果

开始减弱,因此接触角变大。M-0 膜的接触角为 54°,经过己六醇改性后,膜表面的接触角降到了 45°以内,亲水性得到显著改善。其中 M-2 膜的接触角最小,为 39°,亲水性最强,亲水性的增强有利于反渗透膜通量的升高。

2.3.2 Zeta 电位

采用 Zeta 电位测试膜表面荷电性,结果如图 6(b)所示。随着溶液 pH 的减小,M-0 和 M-2 膜的 Zeta 电位均逐渐升高。在 pH 为 2.5~9.5 的范围内,接枝膜 M-2 整体电位比未改性膜 M-0 大,且等电点增大。这可能是因为,在酸性条件下,己六醇分子中的羟基(—OH)所带的氧原子会与酸性环境所提供的质子( $H^+$ )结合<sup>[29]</sup>,生成带正电的质子化己六醇,从而导致己六醇改性接枝后,膜表面的正电荷量会增加。因此改性后的膜在低 pH(酸性)的环境下,其 Zeta 电位会高于未改性膜。在高 pH 的环境下,未改性膜表面所带的大量负电荷来自于羧酸基团(—COOH)解离生成的羧酸根(—COO<sup>-</sup>),而羧酸基团(—COOH)来自酰氯基团的水解,己六醇的接枝会消耗膜表面残留的酰氯基团,因此改后的膜表面 Zeta 电位向带正电方向移动。

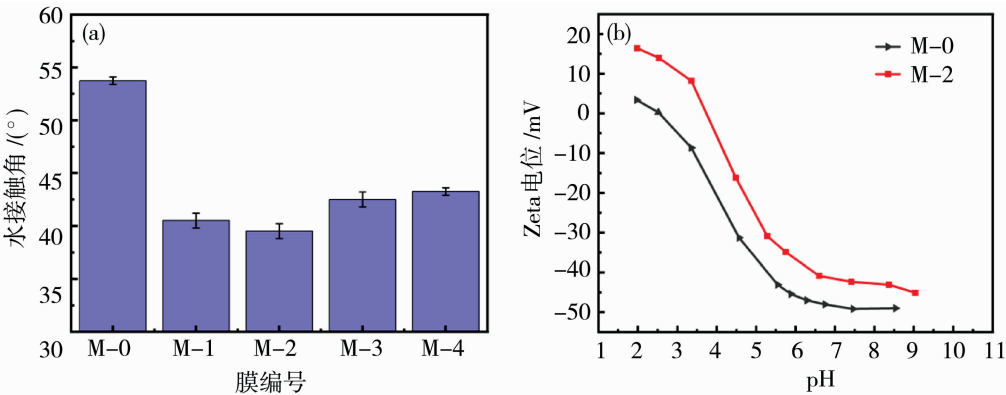


图 6 反渗透膜表面接触角(a)及 Zeta 电位(b)

Fig. 6 Water contact angle (a) and Zeta potential (b) of reverse osmosis membranes

2.4 水通量和脱盐率

膜的选择透过性能测试结果如图 7 所示。与未改性膜 M-0 相比,经己六醇接枝改性后,膜的水透通量明显上升,且整体呈现先增大再轻微降低后趋于稳定的趋势,与接触角先降低后小幅度上升后稳定的趋势一致。未改性膜 M-0 水通量为 41.6 L/(m<sup>2</sup>·h),接枝膜的水通量均大于 58.0 L/(m<sup>2</sup>·h),且 M-2 膜的水通量最高,达到 61.0 L/(m<sup>2</sup>·h),较未改性膜 M-0 提高了 46.6%。M-5 膜的水通量虽然也提高了,但其脱盐率明显下降,分析认为,聚酰胺的分子结构中含有酰胺键(—CONH—),在碱性环境(TEA 溶液 pH 为 11.9)下,酰胺键容易受到攻击而发生水解反应,导致聚酰胺的分子链断裂,从而使其性能大幅下降。而在 TEA 溶液中加入己六醇后,酰氯会与己六醇分子中的羟基发生反应。由表 3 可知,改性后的膜水渗透系数 A 和盐渗

透系数 B 均变大<sup>[30]</sup>,膜的致密性变大,且膜的水盐选择性(A/B)从 29 MPa<sup>-1</sup>(原膜)增加到 33 MPa<sup>-1</sup>以上(改性后的膜),这表明,膜的水渗透系数 A 相对盐渗透系数 B 增加的更多,因此改性后的膜通量提升了 40%左右,但其分离层的脱盐性能却能保持不变。

表 3 改性前后反渗透膜的水盐渗透系数和水盐选择性

Table 3 Water-salt permeability coefficient and water-salt selectivity of reverse osmosis membrane before and after modification

膜编号	水盐渗透系数		水盐选择性 A/B/MPa <sup>-1</sup>
	A/( L · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> · MPa <sup>-1</sup> )	B/( L · m <sup>-2</sup> · h <sup>-1</sup> )	
M-0	15.33±0.24	0.520±0.018	29.48
M-1	22.11±0.42	0.677±0.022	32.66
M-2	22.48±0.26	0.663±0.022	33.91
M-3	21.50±0.23	0.622±0.021	34.57
M-4	21.52±0.21	0.617±0.021	34.88

2.5 改性前后膜抗污染性能测试

采用 BSA 污染实验考察反渗透膜的抗污染性能,结果如图 8 所示,污染初期,未改性膜 M-0 和接枝改性膜 M-2 渗透通量急剧下降,这是由于 BSA 在膜表面快速吸附和沉积。膜污染实验运行 450 min 后,二者的渗透通量都趋于稳定,采用纯水清洗膜表面后,水通量都有所恢复。计算标准化的渗透通量(即任意时刻膜渗透通量与膜初始渗透通量的比值),如图 8(b)和表 4 所示,在牛血清蛋白污染过程中,改性膜 M-2 通量下降更缓慢。改性膜 M-2 的水通量下降率(17.4%)低于未改性膜

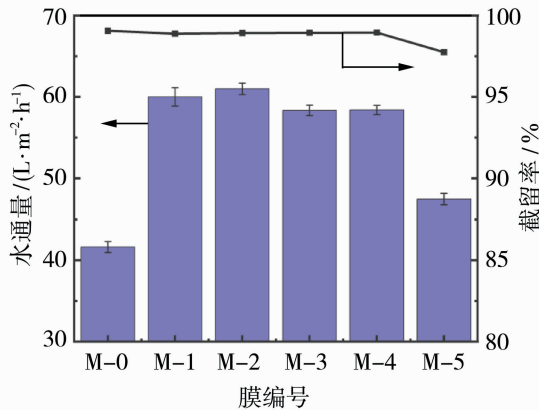


图 7 反渗透膜的水通量和截留率

Fig. 7 Water flux and rejection of reverse osmosis membranes

(20.0%),且纯水清洗膜表面后,改性膜 M-2 的  
通量恢复率(87.3%)高于未改性膜(84.1%),结果表  
明,己六醇接枝改性能够提高反渗透膜的抗污染能  
力,这是因为,接枝亲水单体增强了膜的亲水性,亲

水化学改性可以使膜表面形成稳固的水合层作为物  
理屏障,有效地减少了污染物在膜表面的附着,同时  
亲水基团赋予了膜表面一定的电荷性,可通过静电  
相互作用提高反渗透膜的抗污染性能<sup>[31]</sup>。

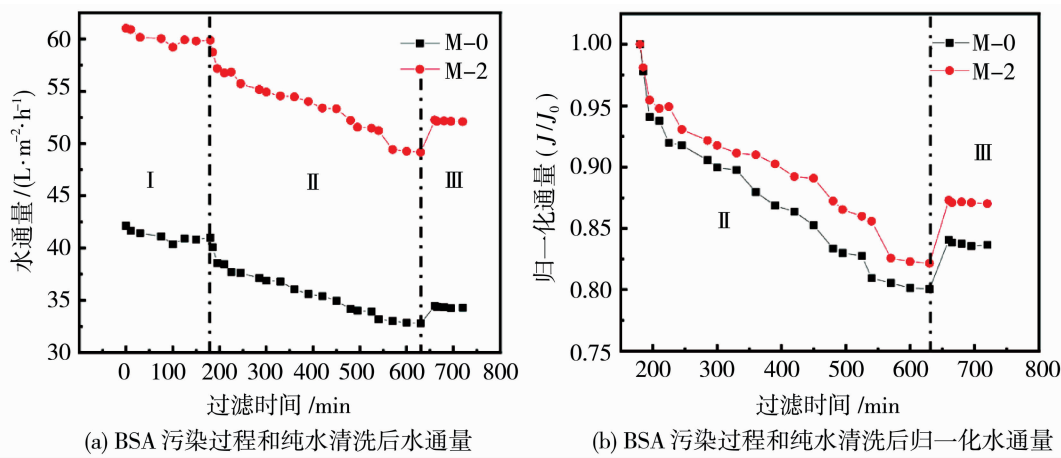


图 8 未改性膜 M-0 和己六醇改性膜 M-2 的抗污染性能

Fig. 8 Antifouling properties of unmodified membrane M-0 and dulcitol modified membrane M-2

表 4 聚酰胺反渗透膜 M-0 和 M-2 在牛血清蛋白污染下的水通量下降率和通量恢复率  
Table 4 Water flux decline rate and flux recovery rate of polyamide reverse osmosis membranes M-0 and M-2 contaminated by bovine serum albumin

膜编号	通量下降率/%	通量恢复率/%
M-0	20	84.1
M-2	17.4	87.3

3 结论

采用己六醇亲水化改性聚酰胺复合反渗透膜,对比考察了亲水化接枝改性对膜表面化学组成、形貌、接触角、Zeta 电位、渗透选择性能以及抗污染性能的影响,得出结论如下:红外谱图和 XPS 结果证明,己六醇成功接枝在聚酰胺反渗透膜表面;改性后膜表面微观形貌未发生显著变化,但膜表面粗糙度略微增大;改性后膜表面的亲水性增强,膜表面水接触角下降 10°左右;且在降低膜脱盐率的同时,改性后的膜水通量显著提高,其中 M-2 膜的水通量为 61.0  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,较原膜提高 46.6%;BSA 的污染测试结果表明,己六醇接枝改性膜 M-2 渗透通量的下降速度和下降程度都低于未改性膜 M-0,未改性膜渗透通量下降 20.0%,改性膜渗透通量仅下降 17.4%。纯水清洗膜表面后,己六醇接枝改性膜 M-2 的通量恢复率高于未改性膜 M-0,未改性膜的

通量恢复率为 84.1%,而已六醇接枝改性膜的通量恢复率为 87.3%。表明己六醇接枝改性能够提高反渗透膜的抗污染性能。

参考文献:

[1] Liu Y, Xin Z, Wang M, *et al.* Optimizing separation layer structure of polyamide composite membrane for high permselectivity based on post-treatment: A review [J]. Desalination, 2024, 580:117585.

[2] 康 燕, 梁 洁, 赵连瑞, 等. 抗污染聚酰胺复合反渗透膜研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(12):104-109.

[3] Guo Y, Ji Y, Wu B, *et al.* High-flux zwitterionic nanofiltration membrane constructed by in-situ introduction method for monovalent salt/antibiotics separation[J]. J Membr Sci, 2020, 593:117441.

[4] He B, Peng H, Chen Y, *et al.* High performance polyamide nanofiltration membranes enabled by surface modification of imidazolium ionic liquid[J]. J Membr Sci, 2020, 608:118202.

[5] Guo X, Zhao B, Liang W, *et al.* High flux nanofiltration membrane via surface modification using spirocyclic quaternary ammonium diamine for efficient antibiotics/salt separation [J]. Sep Purif Technol, 2023, 325: 124736.

[6] Weng X, Ji Y, Ma R, *et al.* Superhydrophilic and antibacterial zwitterionic polyamide nanofiltration mem-



- branes for antibiotics separation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 510:122-130.
- [7] Jia M, Zhang W, Zhang X, *et al.* Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin-based polyester TFC membrane for efficient antibiotic desalination[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 317:123884.
- [8] Yang L, Zhang X, Rahmatinejad J, *et al.* Triethanolamine-based zwitterionic polyester thin-film composite nanofiltration membranes with excellent fouling-resistance for efficient dye and antibiotic separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 670:121355.
- [9] Wang Z, Guo S, Zhang B, *et al.* Hydrophilic polymers of intrinsic microporosity as water transport nanochannels of highly permeable thin-film nanocomposite membranes used for antibiotic desalination[J]. *J Membr Sci*, 2019, 592:117375.
- [10] Wu B, Wang N, Lei J, *et al.* Intensification of mass transfer for zwitterionic amine monomers in interfacial polymerization to fabricate monovalent salt/antibiotics separation membrane[J]. *J Membr Sci*, 2022, 643:121022.
- [11] Wu B, Wang N, Shen Y, *et al.* Inorganic salt regulated zwitterionic nanofiltration membranes for antibiotic/monovalent salt separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 666:121144.
- [12] Huang B, Tang Y, Zeng Z, *et al.* Enhancing nanofiltration performance for antibiotics/NaCl separation via water activation before microwave heating[J]. *J Membr Sci*, 2021, 629:119285.
- [13] Asadollahi M, Bastani D, Musavi A. Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: A review[J]. *Desalination*, 2017, 420:330-383.
- [14] Xu G, Wang J, Li C. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations [J]. *Desalination*, 2013, 328:83-100.
- [15] Saeki D, Tanimoto T, Matsuyama H. Anti-biofouling of polyamide reverse osmosis membranes using phosphorylcholine polymer grafted by surface-initiated atom transfer radical polymerization[J]. *Desalination*, 2014, 350:21-27.
- [16] Shafi Z, Khan Z, Yang R, *et al.* Surface modification of reverse osmosis membranes with zwitterionic coating for improved resistance to fouling[J]. *Desalination*, 2015, 362:93-103.
- [17] Yu H, Kang Y, Yu L, *et al.* Grafting polyzwitterions onto polyamide by click chemistry and nucleophilic substitution on nitrogen: a novel approach to enhance membrane fouling resistance[J]. *J Membr Sci*, 2014, 449:50-57.
- [18] Kang G, Yu H, Liu Z, *et al.* Surface modification of a commercial thin film composite polyamide reverse osmosis membrane by carbodiimide-induced grafting with poly (ethylene glycol) derivatives[J]. *Desalination*, 2011, 275:252-259.
- [19] Liu M, Chen Q, Wang L, *et al.* Improving fouling resistance and chlorine stability of aromatic polyamide thin-film composite RO membrane by surface grafting of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. *Desalination*, 2015, 367:11-20.
- [20] Hu Y, Lu K, Yan F, *et al.* Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA) [J]. *J Membr Sci*, 2016, 501:209-219.
- [21] Kang G, Liu M, Lin B, *et al.* A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly (ethylene glycol) [J]. *Polymer*, 2007, 48(5):1165-1170.
- [22] Akbari A, Derikvandi Z, Rostami M. Influence of chitosan coating on the separation performance, morphology and anti-fouling properties of the polyamide nanofiltration membranes[J]. *J Ind Eng Chem*, 2015, 28:268-276.
- [23] 刘毅锋, 张娟. 聚乙烯醇树脂的改性及应用[J]. *现代化工*, 1991, 11(6):56-57.
- [24] Akin O, Temelli F. Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM[J]. *Desalination*, 2011, 278(1):387-396.
- [25] Tang Y, Kwon N, Leckie O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry[J]. *Desalination*, 2009, 242(1/2/3):149-167.
- [26] Singh S, Joshi S, Trivedi J, *et al.* Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions[J]. *J Membr Sci*, 2005, 278(1):19-25.

- [27] Li C, Zhao Y, Lai G, *et al.* Investigation of aqueous and organic co-solvents roles in fabricating seawater reverse osmosis membrane[J]. J Membr Sci, 2022, 645:120187.
- [28] Zhu S, Zhao S, Wang Z, *et al.* Improved performance of polyamide thin-film composite nanofiltration membrane by using polyetersulfone/polyaniline membrane as the substrate[J]. J Membr Sci, 2015, 493:263-274.
- [29] Suresh P, Plapp B V. The Thr45Gly substitution in yeast alcohol dehydrogenase substantially decreases catalysis, alters pH dependencies, and disrupts the proton relay system[J]. Chem-Biol Interact, 2021, 349: 109650.
- [30] Jing Z, Wang J, Zhao H, *et al.* Regulation of microstructure and surface property of SWRO membrane via introducing albumin into polyamide layer for improving permselectivity [J]. Desalination, 2023, 555: 116551.
- [31] 许 骏. 抗污染耐氯芳香聚酰胺复合反渗透膜制备及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.

## Fabrication of antifouling polyamide reverse osmosis membrane by surface grafting of dulcitol

ZHANG Xiaoyu<sup>1,2</sup>, TIAN Xinxia<sup>2</sup>, JING Zhaojing<sup>3</sup>, TIAN Lei<sup>2</sup>,  
WANG Haitao<sup>1</sup>, WEI Yangyang<sup>2</sup>, CHANG Na<sup>4</sup>,  
WANG Jian<sup>2</sup>, LI Zhaokui<sup>2</sup>

(1. School of Environmental Sciences and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. The Institute of Seawatre Desalination and Multipurpose Utilization, MNR(Tianjin), Tianjin 300192, China; 3. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

4. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Aromatic polyamide (PA) reverse osmosis (RO) membranes have been extensively employed in seawater desalination, brackish water desalination and wastewater treatment-reuse. However, membrane fouling remains a critical issue that restricts the economy, stability and reliability of RO systems. Herein, dulcitol was used as the antifouling functional monomer to modify the RO membrane by reacting with the residual acyl chloride groups on the surface of PA layer. The experimental results showed that the modified membrane exhibited a decreased water contact, enhanced roughness, increased water flux and enhanced anti-fouling property. The water flux of the modified membrane (M-2) was increased by 46.6% [up to 61.0 L/(m<sup>2</sup> · h)], while the rejection rate was remained, compared with that of the unmodified membrane. The water flux reduction rate (17.4%) of modified membrane (M-2) was lower than that of unmodified membrane (20.0%), and the flux recovery rate (87.3%) of modified membrane (M-2) was higher than that of unmodified membrane (84.1%) after cleaning with pure water. These results suggested that the dulcitol grafting can improve the water flux and antifouling property of RO membranes.

**Key words:** reverse osmosis membrane; dulcitol; grafting; water flux; antifouling