

胺化哌嗪羧酸聚酰胺纳滤膜的制备及性能研究

宋刚福¹, 胡智媛¹, 高亚伟^{2*}, 王小侏²

(1. 华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 郑州 450000;

2. 清华大学 环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 研究了基于哌嗪-2-羧酸聚酰胺膜的胺化改性方法及对膜性能的影响。采用界面聚合技术,以哌嗪-2-羧酸和均苯三甲酰氯分别为两相单体制备负电性纳滤初始膜,并通过有机环境胺化进行二次改性,明显提升了负电性纳滤膜表面的正电荷密度。其中,多乙烯多胺直接表面改性法显著提升膜表面正电荷密度和水渗透系数[最高 $170.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$],增加 MgCl_2 截留(60.3%)和降低 Na_2SO_4 截留(27.4%);而有机环境层状界面聚合法可使纳滤膜具备适中的水渗透系数[$75.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$],减小的膜孔径(0.37 nm)和近电中性的膜表面(MgCl_2 和 Na_2SO_4 截留率分别为 71.5%和 78.3%)。同时,利用孔径相异/相近和电性不同的纳滤膜截留全氟化合物,并结合膜结构表征,显示膜表面位置的电荷对截留发挥关键作用,是尺寸筛分效应的有力补充。

关键词: 聚酰胺纳滤膜; 哌嗪-2-羧酸; 表面电荷调控; 胺化改性

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0044-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.005

纳滤(NF)是一种介于超滤(UF)和反渗透(RO)之间的压力差为驱动力的膜分离技术,主要通过空间位阻效应与Donnan效应实现对水中不同尺寸及不同价态溶质的选择性分离,因其能耗低、操作简单、可集约化等特点,而广泛地应用于饮用水净化、硬水软化及废水处理等领域^[1-2]。聚酰胺(PA)薄膜复合膜(TFC)作为最常用的纳滤膜结构^[3],通常在多孔支撑层上部由水相的胺类化合物与有机相的酰氯化合物发生界面聚合(IP)形成^[4],其中哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)是最常用的界面聚合单体^[5-7]。

对于传统的IP反应,尤其在PIP-TMC体系中,因为过量的酰氯官能团部分地在界面聚合过程

中和界面聚合过程后发生水解而产生负电性的羧基,所形成的PA NF膜通常是表面负电性的^[8]。这类纳滤膜在高效去除水体中负电性的污染物方面往往更具有优势^[9-10]。Boo等^[11]通过PIP和双哌啉(BP)混合物与TMC进行界面聚合制备的负电性NF膜,能够在模拟高水回收率的条件下选择性去除全氟烷基物质。同时,荷正电性纳滤膜在一些细分领域也展现出突出的分离优势,如重金属离子去除和锂镁分离^[12-13]。目前已有一些研究关注膜正电性的改善,如使用多元胺作为水相单体^[14]。Xu等^[15]使用聚丙烯胺(PAA)作为水性单体制备了一种带正电荷的NF膜。或者进一步采用表面接枝反应,如Tang等^[16]采用二乙烯三胺(DETA,水相)/

收稿日期: 2025-02-27; 修改稿收到日期: 2025-03-20

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(523000095)

第一作者简介: 宋刚福(1977-),男,辽宁营口人,教授,博士研究生,研究方向为膜法水处理、饮用水安全与评价及河流生态研究等。*通讯作者, E-mail: gaoyw@mail.tsinghua.edu.cn

引用本文: 宋刚福,胡智媛,高亚伟,等.胺化哌嗪羧酸聚酰胺纳滤膜的制备及性能研究[J].膜科学与技术,2025,45(3): 44-53.

Citation: Song G F, Hu Z Y, Gao Y W, *et al.* The study of aminating piperazine-2-carboxylic acid polyamide nanofiltration membranes in organic milieu[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(3): 44-53.

均苯三甲酰氯(正己烷相)界面聚合首先形成聚酰胺层,随后以三乙烯四胺(TETA)乙醇溶液进行表面胺化修饰,通过接枝富氨基的 TETA 分子显著提升膜表面正电性。

在当下选择性分离领域,通过改变纳滤膜的荷电特征来提高分离选择性引起了广泛关注。例如,Yao 等^[17]通过构建负电性的共价有机网络(CON)膜,不仅实现了对阴离子染料的高效截留(>98%),还表明该膜对不同分子量物质的截留性能与膜表面的负电荷特性和有序的纳米孔道结构密切相关。He 等^[18]采用酰氯-胺反应将咪唑离子液体共价锚定在 PIP-TMC 膜表面,通过 Donnan 效应实现了对 Na₂SO₄ 的高截留率(>95%),而对 NaCl 等单价盐的截留率却大幅降低(<15%),突显出电荷效应在分离机制中的主导作用。Liu 等^[19]则通过调整大环单体的氮原子数,改变膜表面的电荷密度,从而显著提高了膜对不同价态盐的截留选择性。这些研究进一步验证了电荷调控对纳滤膜分离性能优化的重要作用。在本研究中,创造有机环境以高效利用残留的聚酰胺片段以及剩余未反应的酰氯基团,并不断优化纳滤膜的有机改性方案,不同程度地提高 PA 膜的正电荷密度,并进一步优化纳滤膜的孔径结构。在以往研究中,接枝改性主要在水相溶液中进行,如张桢琳等^[20]以 PIP 与 TMC 界面聚合制备的 PA 纳滤膜为底膜,利用聚乙烯亚胺(PEI)与氧化石墨烯(GO)混合溶液对膜表面进行接枝,成功制备了荷正电的纳滤膜。层状界面聚合(LIP)是一种结合传统 IP 和逐层组装(mLbL)技术的新型膜制备方法^[21]。其核心是通过在多孔基底上预先引入中间层(如聚电解质或化学交联层),限制单体的扩散路径,实现表面约束的逐层反应,从而构建均匀且高选择性的 PA 分离层^[22]。Shin 等^[23]通过 LIP 技术,首先形成化学交联的聚哌嗪酰胺(PIPA)中间层

的稳定表面,进一步界面聚合形成更致密与均匀的全芳香 PA 聚酰胺层,性能优于传统 IP 膜。基于以上研究,笔者提出了有机环境下的表面改性和 LIP 的胺化改性策略,并分析了相应的特点及对膜性能的影响,制备出仅膜表面荷载正电荷的负电性纳滤膜。

在本研究中,PIP-COOH 是 PIP 的羧酸衍生物,具有更低反应活性和扩散能力,能够形成更厚与更平滑的 PIP-COOH 基纳滤初始膜。此外,PIP-COOH 的羧基整体提高了膜的负电性,尤其增加了聚酰胺网络中的负电荷密度,可用以分析分离过程电荷效应产生作用的位置^[24]。胺化过程分别选择多乙烯多胺(PEPA)和异丙醇作为非有机相的溶质和溶剂。多乙烯多胺是一种容易获取的、经济的线性、支链和环状亚乙基胺的混合物,可提供多个反应位点。异丙醇具有合适的惰性和溶解力,代替水作为胺化的溶剂可避免酰氯水解的同时为膜表面引入正电荷。本研究将探索两种胺化改性方法对膜表面电荷及孔径的影响,考察纳滤膜胺化前后的水渗透系数和截留性能等指标,并进一步了解膜结构变化与分离性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 药品与材料

哌嗪-2-羧酸(98%),多乙烯多胺(98%),阿拉丁科技有限公司;均苯三甲酰氯(99%),百灵威科技有限公司;正己烷(色谱纯),异丙醇(>98%),赛默飞世尔科技公司;氯化镁(分析纯,≥98%),硫酸钠(分析纯,≥98%),木糖(分析纯,≥99%),蔗糖(分析纯,≥99%),国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均无做特殊处理。聚砜基膜由湖南奥维科技有限公司提供。去离子水的电导率低于 5 μS/cm。用于污染物去除实验的全氟化合物见表 1。

表 1 全氟化合物性质及来源

Table 1 Properties and sources of perfluorinated compounds

名称	化学式	电性(pH=7.4)	分子量	生产厂家
全氟丁酸(PFBA)	C ₃ F ₇ CO ₂ H	负电	214.04	麦克林生化科技股份有限公司
全氟丁烷磺酰胺(FBSA)	C ₄ H ₂ F ₉ NO ₂ S	负电	299.11	德国 Dr. Ehrenstorfer 公司
全氟丁烷磺酸(PFBS)	C ₄ F ₉ O ₃ S	负电	300.10	麦克林生化科技股份有限公司
六氟环氧丙烷二聚酸铵盐(GenX)	C ₆ HF ₁₁ O ₃	负电	330.5	坛墨质检科技股份有限公司
全氟辛酸(PFOA)	C ₈ HF ₁₅ O ₂	负电	414.07	麦克林生化科技股份有限公司
全氟辛酸磺酰胺(FOSA)	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	负电	499.14	麦克林生化科技股份有限公司
全氟辛酸磺酸(PFOS)	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	负电	500.13	麦克林生化科技股份有限公司

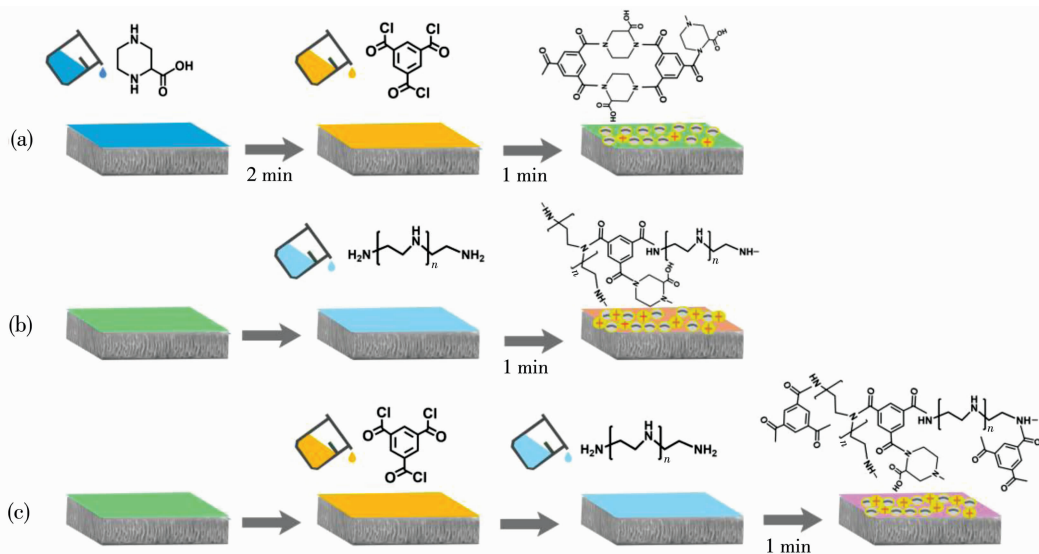
1.2 哌嗪-2-羧酸钠滤膜的制备及胺化改性

如图1(a)所示,PIP-COOH/TMC初始膜的制备步骤为:1) 将用去离子水冲洗后的聚砜支撑层固定在板框(15 cm×15 cm)的底部,正面朝上并用橡胶辊去除膜表面多余的水滴。2) 将50 mL 1.5%的PIP-COOH水溶液倾倒在支撑层表面,接触时间为2 min,以确保基膜被PIP-COOH水溶液完全浸润。然后,快速排出水相溶液并用橡胶辊移除剩余的液体。3) 将30 mL 0.45%的TMC/正己烷溶液添加到已涂覆有PIP-COOH单体的聚砜支撑层上反应1 min形成初始PA层,然后去除多余的TMC溶液。将PIP-COOH/TMC初始膜记为M1.5-0.45。

胺化改性采用两种方式:直接表面改性和LIP。如图1(b)所示,前者在M1.5-0.45的初始膜表面上倾倒30 mL多乙烯多胺异丙醇溶液,保持1 min

后去除多余溶液,随后在65℃的烘箱中热固化5 min。根据异丙醇中多乙烯多胺的质量分数分别为1.0%、2.0%、4.0%、6.0%、8.0%,将其分别命名为P1、P2、P4、P6、P8。如图1(c)所示,后者先迅速将10 mL TMC/正己烷溶液补充到M1.5-0.45的PA层上,浸润20 s,再向其表面倾倒30 mL多乙烯多胺异丙醇溶液,保持1 min后倒掉多余溶液,并转移至65℃的烘箱中热固化5 min。其中,所补充正己烷溶液中的TMC质量分数分别为0.05%、0.10%、0.15%;后添加的异丙醇溶液中的多乙烯多胺质量分数分别为0.5%、1.0%、2.0%。将通过这种方法制备的纳滤膜命名为Tx-Py,其中x为在初始PA层上补充TMC的浓度,y为后加多乙烯多胺溶液的浓度。

所制备的纳滤膜均用去离子水彻底清洗以去除化学残留物,并在去离子水中储存以供后续测试。



(a) PIP-COOH/TMC 初始膜;(b)表面改性胺化膜;(c)LIP 胺化膜

图1 PIP-COOH/TMC 初始膜及胺化改性膜的制备及表面化学结构图

Fig. 1 Schematic illustration of fabricating the PIP-COOH/TMC membranes and aminated membranes

1.3 纳滤膜性能测试

使用实验室规模的错流过滤装置进行膜性能测试。将膜试样放入3个平行的过滤单元(CF016, Sterlitech, USA)中,每个过滤单元的有效面积为20.6 cm² (4.8 cm×4.8 cm)。过滤以全循环模式进行,渗透液和浓缩液返回原液箱(4.0 L)。在测试期间使用循环冷却器将进料溶液的温度保持在(25±1)℃。实验中膜表面的错流速度和跨膜压力可以精确调控。在每组测试中,首先通过在0.8 MPa下过滤去离子水30 min来压实膜,直至获得稳定的水

通量。然后,过滤压力调整为0.5 MPa,加入测试的溶质,运行15 min后取样测试。测试中使用的MgCl₂和Na₂SO₄单盐溶液的离子强度均为10 mmol/L,使用的中性溶质木糖和蔗糖的质量浓度均为100 mg/L。

纳滤膜的水渗透系数 $[A, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$ 、溶质截留率 $(R, \%)$ 分别通过公式(1)、(2)计算:

$$A = \frac{J_w}{\Delta p} = \frac{V}{S \times t \times \Delta p} \quad (1)$$

式中: J_w 是水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Δp 是施加的压

力,MPa; S 是有效膜面积, m^2 ; V 是在一定时间 t (h)内收集的渗透液的体积,L。

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

式中: C_p 和 C_f 分别表示渗透相和进料相的溶质质量浓度, mg/L 。其中,单盐的浓度用电导率仪(Five Easy Plus FE38, Switzerland)测定,中性溶质使用TOC分析仪(TOC-VCPH, Shimadzu, Japan)测定。

膜活性层的平均孔径(r_p , nm)通过孔隙阻碍模型拟合计算^[25]。在该模型中,膜孔被视为具有相同孔半径和长度的圆柱形毛细管。具体计算过程如下:

参考溶质的截留率(R_r , %)可用公式(3)表示:

$$R_r = 1 - \frac{\phi K_c}{1 - \exp(-Pe)(1 - \phi K_c)} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ϕ 是空间分配系数; K_c 是对流阻力系数; Pe 是佩克莱数,定义为:

$$Pe = K_c J_w \delta / (K_d D_\infty \epsilon) \quad (4)$$

式中: J_w 是水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; K_d 是扩散阻碍系数; δ (nm)和 ϵ 分别是膜活性层的厚度和孔隙率; D_∞ 是溶质在水中的扩散系数, m^2/s 。空间分配系数由 $\phi = (1 - \lambda)$ 确定,其中 λ 是溶质半径与膜孔半径之比(r_s/r_p)。根据 λ 的值, K_c 和 K_d 可用以下表达式表示:当 $\lambda \leq 0.8$ 时, $K_c = 1.0 + 0.054\lambda - 0.988\lambda^2 + 0.441\lambda^3$ 并且 $K_d = 1.0 - 2.30\lambda + 1.154\lambda^2 + 0.224\lambda^3$;当 $0.8 < \lambda \leq 1$ 时, $K_c = -6.830 + 19.348\lambda - 12.518\lambda^2$ 并且 $K_d = -0.105\lambda + 0.318\lambda^2 - 0.213\lambda^3$ ^[26]。

本研究使用的参考有机溶质是木糖和蔗糖。它们在 25°C 时的扩散系数(D_∞)分别为 $8.42 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $5.24 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[27],斯托克斯半径(r_s)分别为 0.29 nm 和 0.47 nm 。使用MATLAB R2023b软件,遵循平方误差之和最小的原则对平均膜孔径进行拟合计算。

1.4 纳滤膜分析与表征

使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, VERTEX70, Bruker, Germany)表征膜的官能团,场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S5500, Japan)观察膜的表面形貌,原子力显微镜(AFM, Dimension ICON, Bruker, Germany)测量膜表面粗糙度($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$)。采用Nano Scope Analysis 1.8 AFM分析软件(Bruker)测定表面粗糙度。通过透射电镜(TEM, Hitachi H7650, Japan)测定膜的活性层厚度。使用测角仪(Contact

Angle System OCA20, Data Physics Instruments GmbH, Germany)评估膜表面亲水性,每个样品在不同位置至少测量九次。使用固体表面Zeta电位分析仪(Anton Paar, Graz, Austria)测量不同pH值下膜的Zeta电位。电位测量在室温($11 \sim 15^\circ\text{C}$)下的 1 mmol/L KCl电解质溶液中进行,并且使用标准KOH和HCl水溶液调节pH值。

2 结果与讨论

2.1 纳滤膜表征

2.1.1 膜表面官能团分析

图2是初始PIP-COOH膜(M1.5-0.45)和胺化PIP-COOH膜(P1和T0.15-P1)的ATR-FTIR光谱图。 1630 cm^{-1} 处的酰胺峰归属于羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动,这证明了酰胺键的形成^[28]。在 1412 cm^{-1} 附近的峰被认为是C-OH的弯曲振动^[29],这验证了羧基的存在,羧基则主要来源于未反应酰氯的水解和PIP-COOH单体。羧基对应的 1700 cm^{-1} 左右的羰基伸缩振动峰^[30]与 1630 cm^{-1} 处酰胺羰基峰的伸缩振动区域相近,信号受到一定程度的干扰。 $3200 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收带主要归因于亚氨基(NH)的N-H伸缩振动、PEPA中的残余氨基(NH_2)的N-H伸缩振动以及羧基(COOH)的O-H伸缩振动的重叠^[31]。

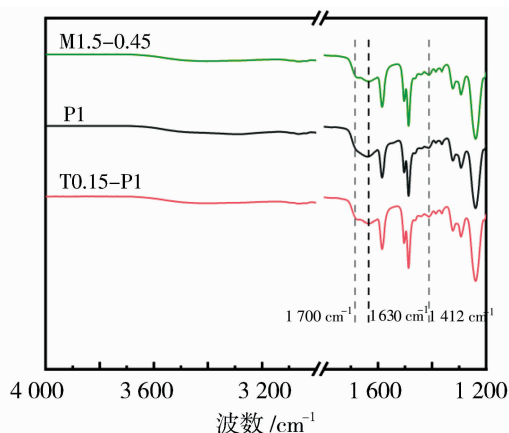


图2 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1膜的ATR-FTIR光谱
Fig. 2 ATR-FTIR spectra of the M1.5-0.45, P1 and T0.15-P1 membrane

2.1.2 膜表面形貌、粗糙度和厚度分析

采用SEM、AFM和TEM对M1.5-0.45、P1和T0.15-P1膜进行了表面形貌、粗糙度和活性层厚度表征。如图3(a)所示,PIP-COOH的弱反应

性反映在 M1.5-0.45 膜表面出现的圆饼状结构^[32]。表面改性过程中,胺分子与残留的酰氯基团反应,引发局部聚合或分子聚集,形成了 P1 膜表面的小结节状结构。在 LIP 过程中,氨基与足量酰氯充分反应,致使 T0.15-P1 膜表面呈现颗粒絮结状结构。如图 3(b)所示,PEPA 的直接添加使膜的平均粗糙度从 (9.4 ± 0.9) nm 降低到 (8.7 ± 2.3) nm, LIP 法胺化膜的粗糙度也略微减小 $[(8.9\pm0.6)$ nm]。直接添加 PEPA 时发生局部交联反应和 LIP 过程中发生相对均匀的聚合反应,并且先补充的酰

氯可以与膜表面的原有结构形成一定的交联增强膜的结构稳定性,从而保持了膜表面的平整度。如图 3(c)所示,PIP-COOH 的缓慢扩散使其持续穿过疏松的活性层与 TMC 反应,导致活性层厚度逐渐累积到 $113.7\text{ nm}\pm3.4\text{ nm}$,而胺化后 P1 和 T0.15-P1 膜厚度分别减少至 94.3 nm 和 87.9 nm ,这与有机溶剂引起高分子层溶胀并导致部分未交联结构脱落有关。因此,使用 PIP-COOH 作为水相单体制备纳滤初始膜,并进行胺化改性,仍旧获得较厚的分离层。

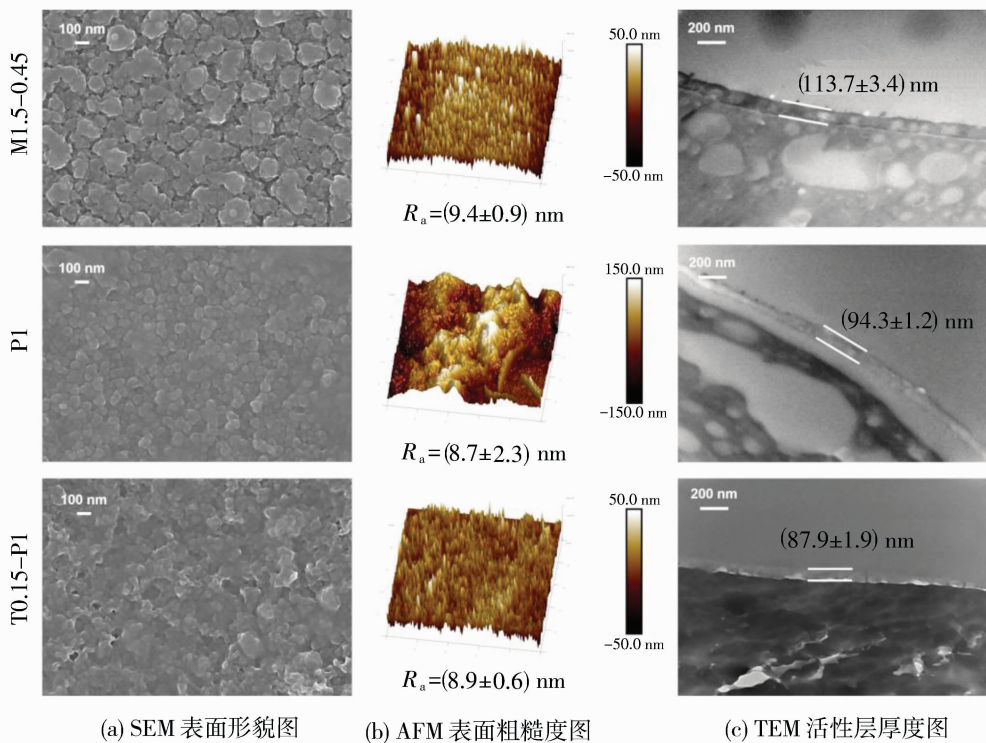


图 3 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1 的微观结构

Fig. 3 Surface and cross-section morphologies of the M1.5-0.45, P1, T0.15-P1 membrane

2.1.3 膜表面亲水性和 Zeta 电位分析

如图 4(a)所示,由于 PIP-COOH 引入和 TMC 水解产生的大量羧基增加了膜的亲水性, M1.5-0.45 膜具有最低的水接触角,为 39.7° 。然而,由于 PEPA 的亚乙基 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ 的疏水性,胺化改性降低了纳滤膜的表面亲水性: P1 和 T0.15-P1 的接触角分别增至 60.6° 和 73.0° 。如图 4(b)所示,在 $\text{pH} = 7.0$ 时, M1.5-0.45、P1 和 T0.15-P1 膜的 Zeta 电位分别为 -50.0 、 -20.4 和 -39.3 mV ,证实表面改性和 LIP 策略均可以不同程度地增加膜的正电性。

2.2 纳滤膜分离性能

2.2.1 表面改性胺化 PIP-COOH/TMC 膜的分离性能

图 5 为表面改性胺化 PIP-COOH/TMC 膜的水渗透系数与截留性能。如图 5(a)所示,表面改性膜的水渗透系数处于 $145.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 左右,相较于 M1.5-0.45 $[55.0\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})]$ 提高了近 3 倍。这归因于浸润 PEPA 后膜的活性层厚度减小和孔径增大。如图 5(a)所示,表面改性膜对 MgCl_2 的截留率明显高于 Na_2SO_4 ,这也表明通过 PEPA 异丙醇溶液的表面接枝,膜表面正电荷密

度显著提升。其中,P1 膜对 MgCl_2 和 Na_2SO_4 的截留率分别为 $60.3\%\pm 2.3\%$ 和 $27.4\%\pm 2.0\%$;对木糖和蔗糖截留率分别为 33.4% 和 86.7% 。浸润 PEPA 后,虽然胺分子与残留 TMC 的局部反应有利于表面聚

酰胺网络的交联,但是异丙醇的溶解性对聚酰胺的冲击显著降低了膜的致密性,使膜孔径从 M1.5-0.45 的 0.47 nm 扩大至 P4 的 0.66 nm ,导致中性溶质截留能力下降(蔗糖截留率从 86.7% 降至 62.3%)。

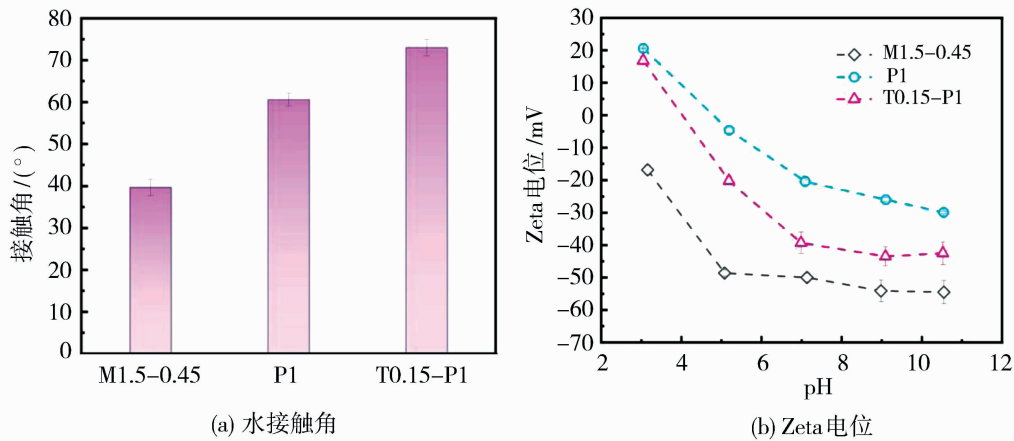


图 4 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1 膜的水接触角和 Zeta 电位

Fig. 4 Water contact angles and Zeta potentials of the M1.5-0.45, P1, T0.15-P1 membrane

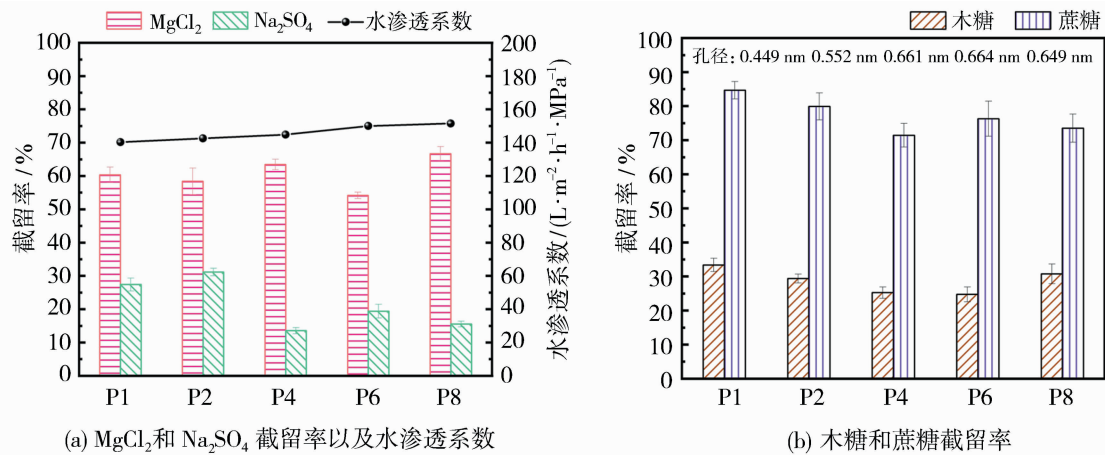


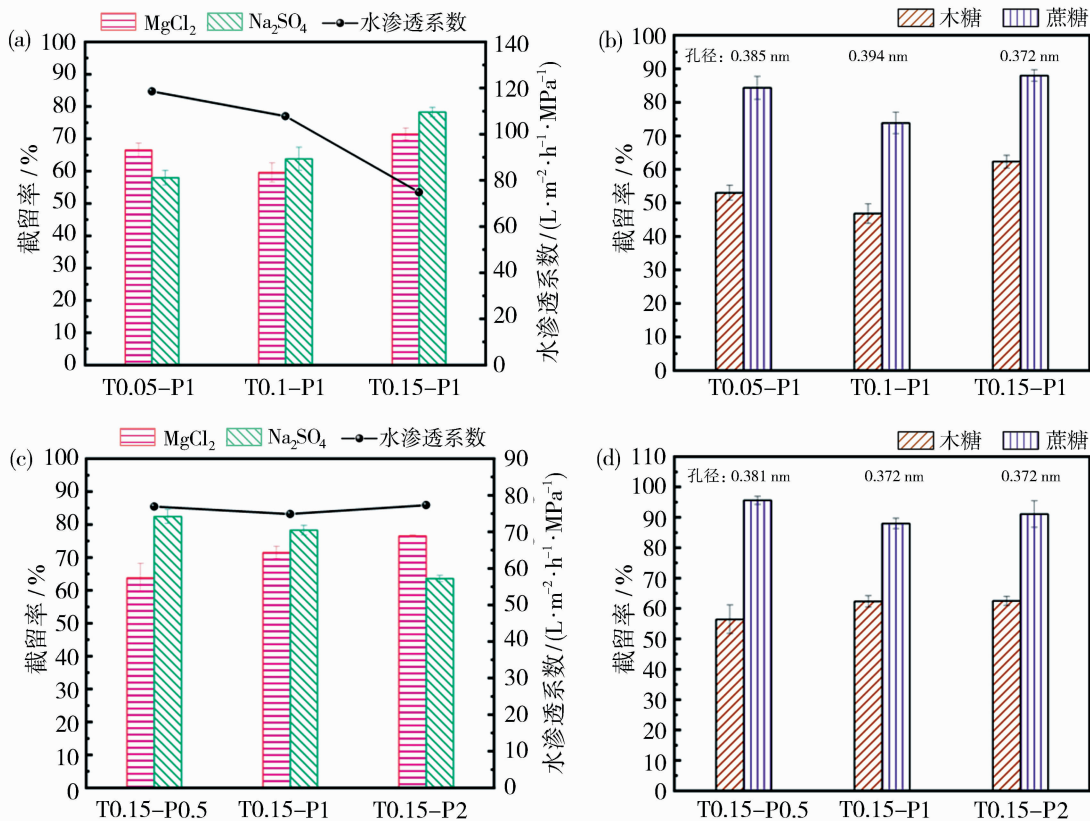
图 5 表面改性胺化 PIP-COOH/TMC 纳滤膜的截留性能

Fig. 5 Rejection performance of PIP-COOH/TMC NF membranes aminated by surface modification

2.2.2 LIP 法胺化 PIP-COOH/TMC 膜的分离性能

在 LIP 过程中,先补充 TMC 后加入 PEPA 有助于显著提高改性层的致密性和适当增加膜的正电荷密度。图 6(a)和图 6(b)是固定 PEPA 浓度改变 TMC 浓度所制备胺化膜的截留性能。如图 6(a)所示,补充 TMC 改变了膜表面原有的电荷分布,使膜表面正负电荷密度相近,导致 LIP 胺化膜的 MgCl_2 和 Na_2SO_4 截留率差距明显缩小。随 TMC 浓度的升高,膜的水渗透系数从 $119.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 降到 $75.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 。相较于表面改性,LIP 胺

化 NF 膜的糖截留率显著提高,膜孔径明显减小[图 6(b)]。这是由于更多的 TMC 与 PEPA 发生聚合反应,在膜表面继续形成聚酰胺层。如图 6(c)和 6(d)所示,固定补充 TMC 浓度改变 PEPA 的浓度时,膜的水渗透系数在 $75.0\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$ 左右,木糖和蔗糖截留率分别稳定在 60.0% 和 90.0% ,膜孔径保持在 0.37 nm 。但是,随 PEPA 浓度的升高, MgCl_2 截留率逐渐升高, Na_2SO_4 截留率逐渐降低,并在 T0.15-P1 时两者差值达到最小,分别为 71.5% 和 78.3% 。说明,PEPA 与 TMC 反应一定程度上增加了膜的致密性,但更易调控膜的正电荷密度。



(a) 改变 TMC 浓度时纳滤膜的 MgCl_2 和 Na_2SO_4 截留率以及水渗透系数；(b) 改变 TMC 浓度时纳滤膜的木糖和蔗糖截留率；(c) 改变 PEPA 浓度时纳滤膜的 MgCl_2 和 Na_2SO_4 截留率以及水渗透系数；(d) 改变 PEPA 浓度时所制备纳滤膜的木糖和蔗糖截留率

图 6 LIP 法胺化 PIP-COOH/TMC 膜的分离性能

Fig. 6 Separation performance of PIP-COOH/TMC membranes aminated by the LIP

2.2.3 对于两种胺化改性策略所制备纳滤膜的性能总结

基于两种胺化策略所进行的实验探索,进一步对 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1 膜进行了更全面的性能分析(图 7)。由于 PIP-COOH 的低反应性和缓慢扩散,增加了 M1.5-0.45 膜的厚度和松散程度。相较于 M1.5-0.45 膜, P1 和 T0.15-P1 膜都达到更高的 MgCl_2 截留率,表明两种胺化策略都可以为膜表面增加正电荷。不同的是, LIP 策略能够控制 PIP-COOH/TMC 膜的致密性并有限度地增加膜的正电荷密度, T0.15-P1 截留分子量为 438.9。异丙醇的溶胀性增大, P1 膜截留分子量为 497.5。

2.3 纳滤膜的 PFCs 去除效果

选取了 7 种全氟化合物, 分别是全氟丁酸 (PFBA)、全氟丁烷磺酰胺 (FBSA)、全氟丁烷磺酸 (PFBS)、六氟环氧丙烷二聚酸铵盐 (GenX)、全氟辛

酸 (PFOA)、全氟辛烷磺酰胺 (FOSA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 来评估具有代表性的膜 M1.5-0.45、P1 和 T0.15-P1 膜对全氟化合物的去除能力。设置进料溶液质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 并在纳滤错流装置运行 10 h 后采集样品。7 种全氟化合物在水中通常带负电荷, 分子量相对较低 (200~500), 已被归类为有害且持久的有机污染物^[33]。全氟化合物的截留率与其和纳滤膜之间的相互作用有关, 主要包括尺寸效应和电荷效应。由于尺寸效应, 纳滤膜对更大分子量的物质往往具有更高的截留率。结果如图 8 所示, 纳滤膜对全氟化合物的去除率随着其分子量的增大而提高。其中, M1.5-0.45、P1 和 T0.15-P1 膜对分子量较大的 FOSA (499.14) 和 PFOS (500.13) 的截留率最高, 约为 95.0%。其中, P1 则因其表面正电性增加和较大的截留分子量 (497.5), 均不利于对全氟化合物的去除, 呈现出最差的去 除效果。结合

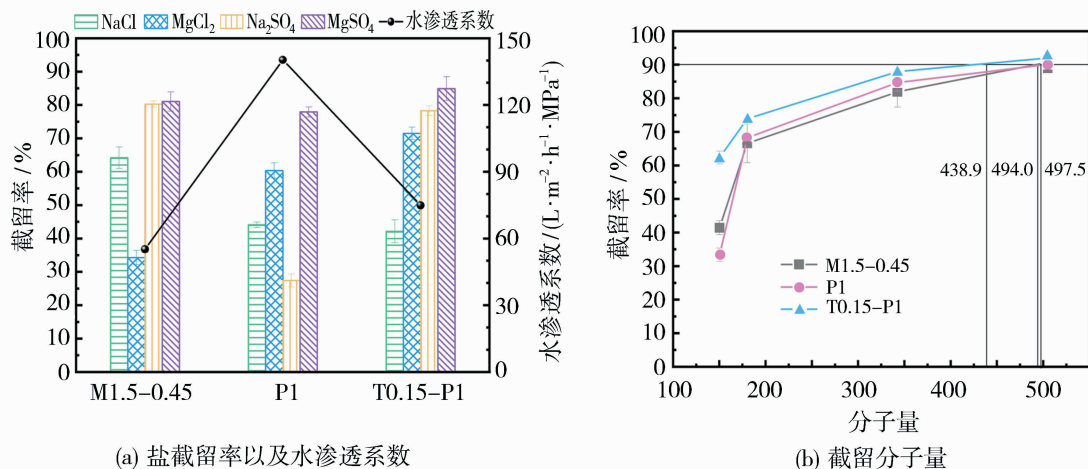


图7 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1膜的分离性能和截留分子量

Fig. 7 Separation performance and molecular weight cutoff of the M1.5-0.45, P1, T0.15-P1 membrane

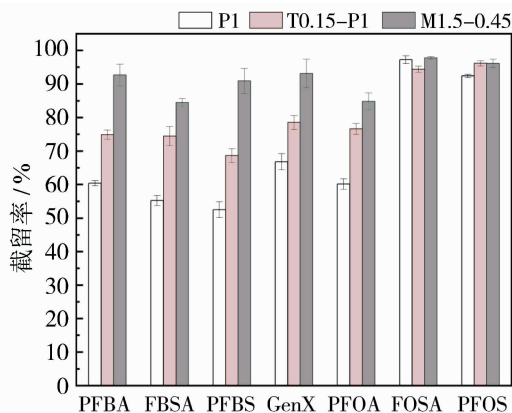


图8 M1.5-0.45、P1、T0.15-P1膜的全氟化合物去除性能

Fig. 8 The rejections of perfluorinated compounds by the M1.5-0.45, P1, T0.15-P1 membrane

纳滤膜的截留分子量, T0.15-P1膜应具有最好的全氟化合物去除效果。然而, 由于电荷效应, T0.15-P1膜相较于M1.5-0.45膜具有更低截留率。一方面, M1.5-0.45膜虽然孔径较大但膜表面具有更强的负电性, 增强的道南效应显著增加了全氟化合物截留率; 另一方面, T0.15-P1膜引入的胺基增强了膜表面的道南排斥效应, 有利于负电性的全氟化合物的通过, 因此负电性的M1.5-0.45膜具有更高的去除效率。与此同时, 进一步比较具有相近截留分子量的M1.5-0.45(494.0)和P1(497.5)膜, 两者具有显著差异的表面电性, 负电性强的M1.5-0.45膜对全氟化合物的去除率显著地高于P1膜。因此, 在纳滤膜截留过程中, 虽然尺寸筛分发挥主导作用, 但其作用被削弱时, 如较大的膜孔径, 电荷效应将发挥显著的作用。PIP-COOH基

纳滤初始膜的聚酰胺网络内分布有负电性的羧基, 但两种胺化有机改性策略均是对纳滤初始膜的膜表面引入相同的正电性基团, 综合分离性能, 可说明正是纳滤膜表面的电荷特性对带电物质的截留发挥关键作用^[17-19]。

3 结论

本研究提出表面改性法和LIP法两种有机环境胺化策略, 用于调控PIP-COOH/TMC聚酰胺膜的表面电荷与孔径。结果表明, 表面改性法显著增强了膜的荷正电性并提升了水渗透系数; LIP法有效限制了膜孔径的增大并适度增加了膜表面正电性。选用截留分子量和电荷特征可比较的纳滤膜进行无机盐、中性溶质和全氟化合物的截留实验, 证明了膜表面的荷电特征对带电物质的截留发挥着关键作用, 尤其当尺寸筛分效应因膜孔增大减弱时, 电荷效应的影响更为显著。本工作为通过电荷调控增强纳滤膜分离选择性的研究提供了参考。

参考文献:

- [1] Liu W F, Livingston J L, Wang L, *et al.* Pressure-driven membrane desalination[J]. *Nat Rev Methods Primers*, 2024, 4(1):1-22.
- [2] Szymczyk A, Fievet P. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model[J]. *J Membr Sci*, 2005, 252(1): 77-88.
- [3] Li W L, Fu P, Lin W T, *et al.* High-performance thin-film composite (TFC) membranes with 2D nanomaterial interlayers: An overview[J]. *Results Eng*, 2024, 21:

- 101932.
- [4] Zhang Q F, Zhang Z G, Dai L, *et al.* Novel insights into the interplay between support and active layer in the thin film composite polyamide membranes[J]. *J Membr Sci*, 2017, 537: 372-383.
- [5] Zhu Q Y, Xu Z Y, Fu J H, *et al.* Can the mix-charged NF membrane directly obtained by the interfacial polymerization of PIP and TMC? [J]. *Desalination*, 2023, 558: 116623.
- [6] Huang B Q, Tang Y J, Zeng Z X, *et al.* Microwave heating assistant preparation of high permselectivity polypiperazine-amide nanofiltration membrane during the interfacial polymerization process with low monomer concentration[J]. *J Membr Sci*, 2020, 596: 117718.
- [7] Li X, Wang Z, Han X L, *et al.* Regulating the interfacial polymerization process toward high-performance polyamide thin-film composite reverse osmosis and nanofiltration membranes: A review[J]. *J Membr Sci*, 2021, 640: 119765.
- [8] Bai C L, Gu Z Y, Gao X R, *et al.* Stepwise increasing TMC concentration in NF membranes fabrication for controlled PA layer thickness, compactness, and charge distribution: Maintaining high permeance, enhancing desalination, and mechanistic insights[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 359: 130404.
- [9] Yu W H, Gan Z Q, Wang J R, *et al.* A novel negatively charged nanofiltration membrane with improved and stable rejection of Cr (VI) and phosphate under different pH conditions[J]. *J Membr Sci*, 2021, 639: 119756.
- [10] Zhu Z Y, Zhang Q P, Wan Z, *et al.* Highly negative charged triazine-based polyimide nanofiltration membrane for purification of vat dyes wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 364: 132470.
- [11] Boo C H, Wang Y K, Zucker I, *et al.* High performance nanofiltration membrane for effective removal of perfluoroalkyl substances at high water recovery[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(13): 7279-7288.
- [12] Wu M B, Ye H, Zhu Z Y, *et al.* Positively-charged nanofiltration membranes constructed via gas/liquid interfacial polymerization for Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 644: 119942.
- [13] Tian X Y, Ji D W, Feng H W, *et al.* Fabrication of positively charged composite nanofiltration membranes with “multilayer interlocking” structure based on ZIF-8 layer anchored constrained growth strategy for Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. *J Membr Sci*, 2025, 713: 123310.
- [14] 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 Li^{+}/Mg^{2+} separation [J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121468.
- [15] Xu P, Gonzales R R, Hong J, *et al.* Fabrication of highly positively charged nanofiltration membranes by novel interfacial polymerization: Accelerating Mg^{2+} removal and Li^{+} enrichment[J]. *J Membr Sci*, 2023, 668: 121251.
- [16] Tang M J, Liu M L, Li L, *et al.* Solvation-amination-synergy that neutralizes interfacially polymerized membranes for ultrahigh selective nanofiltration[J]. *AIChE J*, 2022, 68(6): e17602-17612.
- [17] Yao A Y, Du J C, Sun Q, *et al.* Flexible covalent organic network with ordered honeycomb nanoarchitecture for molecular separations[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(22): 22916-22927.
- [18] He B Y, Peng H W, Chen Y, *et al.* High performance polyamide nanofiltration membranes enabled by surface modification of imidazolium ionic liquid[J]. *J Membr Sci*, 2020, 608: 118202.
- [19] Liu L h, Du J C, Yao A Y, *et al.* Covalent organic network membranes with tunable nanoarchitectonics from macrocycle building blocks for graded molecular sieving[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(3): 4283-4294.
- [20] 张桢琳,王 露,程 亮,等. 表面接枝法荷正电复合纳滤膜制备及其镁锂分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 1-7.
- [21] Wu D H, Huang Y F, Yu S C, *et al.* Thin film composite nanofiltration membranes assembled layer-by-layer via interfacial polymerization from polyethylenimine and trimesoyl chloride[J]. *J Membr Sci*, 2014, 472: 141-153.
- [22] Choi W, Jeon S, Kwon S J, *et al.* Thin film composite reverse osmosis membranes prepared via layered interfacial polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2017, 527: 121-128.
- [23] Shin M G, Choi W, Lee J H. Highly selective and pH-stable reverse osmosis membranes prepared via layered interfacial polymerization [J]. *Membranes*, 2022, 12(2): 156-169.
- [24] Tang S H, Chen Y H, Zhang H B, *et al.* A novel loose nanofiltration membrane with high permeance and anti-fouling performance based on aqueous monomer piperazine-2-carboxylic acid for efficient dye/salt

- separation[J]. Chem Eng J, 2023, 475: 146111.
- [25] Bowen W R, Welfoot J S. Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development[J]. Chem Eng Sci, 2002, 57(7): 1121-1137.
- [26] Bandini S, Vezzani D. Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization[J]. Chem Eng Sci, 2003, 58(15): 3303-3326.
- [27] Hayduk W, Laudie H. Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions [J]. AIChE J, 2004, 20(3): 611-615.
- [28] Hao Y F, Fang Y, Zhang L F, *et al.* Ternary deep eutectic solvent enhanced the diffusion control of amine monomer for highly permeable and anti-fouling polyamide nanofiltration membranes[J]. Sep Purif Technol, 2024, 330: 125371.
- [29] Mishra S, Singh A K, Singh J K. Ferrous sulfide and carboxyl-functionalized ferroferric oxide incorporated PVDF-based nanocomposite membranes for simultaneous removal of highly toxic heavy-metal ions from industrial ground water[J]. J Membr Sci, 2020, 593: 117422.
- [30] Gocen T, Bayari S H, Guven M H. Conformational and vibrational studies of arachidonic acid, light and temperature effects on ATR-FTIR spectra[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 203: 263-272.
- [31] Feng Y, Meng X, Wu Z, *et al.* A novel polyurea nanofiltration membrane constructed by PEI/TA-MoS₂ for efficient removal of heavy metal ions[J]. Sep Purif Technol, 2022, 300: 121785.
- [32] Freger V, Ramon G Z. Polyamide desalination membranes: Formation, structure, and properties [J]. Prog Polym Sci, 2021, 122: 101451.
- [33] Du Z W, Deng S B, Bei Y, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents — A review[J]. J Hazard Mater, 2014, 274: 443-454.

The study of aminating piperazine-2-carboxylic acid polyamide nanofiltration membranes in organic milieu

SONG Gangfu¹, HU Zhiyuan¹, GAO Yawei², WANG Xiaomao²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450000, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The amination modification strategies for polyamide nanofiltration (NF) membranes based on piperazine-2-carboxylic acid (PIP—COOH) were systematically investigated. The negatively charged NF membrane was first prepared via interfacial polymerization of PIP—COOH in aqueous phase and trimesoyl chloride (TMC) in organic phase, followed by modification through two methods: surface modification and layer-by-layer interfacial polymerization (LIP) using polyethylene polyamine (PEPA). The surface modification increased membrane surface positive charge density and water permeability [up to 170.0 L/(m² · h · MPa)], enhancing MgCl₂ rejection (60.3%) but reducing Na₂SO₄ rejection (27.4%). However, the LIP produced membranes with moderate water permeability [75.0 L/(m² · h · MPa)], reduced pore size (0.37 nm), and near-neutral membrane surface, achieving the rejection of 71.5% for MgCl₂ and 78.3% for Na₂SO₄. Perfluorinated compound rejection experiments highlighted the importance of charge effects stemming from membrane top surface under similar pore sizes. Characterization confirmed that the amination in organic milieu changed the membrane surface structure, charge distribution, and active layer thickness.

Key words: polyamide nanofiltration membrane; piperazine-2-carboxylic acid; surface charge modulation; amination modification