

喷涂辅助界面聚合制备聚乙烯基聚酰胺纳滤膜

陈德鉴¹, 史晓辉², 况武^{3,5}, 李莹⁴,
陈响¹, 姚之侃^{1*}, 张林¹

- (1. 浙江大学 化学工程与生物工程学院, 膜与水处理教育部工程中心, 杭州 310058;
2. 西安航天华阳机电装备有限公司, 西安 710100; 3. 北京碧水源膜科技有限公司, 北京 101407;
4. 浙江科技大学 环境与资源学院, 杭州 310023; 5. 中国城乡控股集团有限公司, 武汉 430056)

摘要: 聚酰胺纳滤膜因其优异的分层性能而被广泛应用,但传统界面聚合法(CIP)制备聚酰胺纳滤膜时存在分离层结构难控、溶液利用率低等问题。本研究将喷涂技术与界面聚合技术结合,以聚乙烯微孔膜为支撑层制备聚乙烯基纳滤膜(PE-NF),并详细探讨了膜制备参数对膜结构与性能的影响。结果表明,采用喷涂辅助界面聚合可获得表面更平整、结构更均一的分离层;在优化条件下,膜对硫酸钠的截留率超过98%,水渗透通量约为72 L/(m²·h),显著高于CIP制备的纳滤膜[<50 L/(m²·h)]。喷涂辅助界面聚合制得的纳滤膜较低的交联度、较大的孔径以及强表面负电性,在确保其优异分离性能的同时,实现了水通量的提升。本研究验证了喷涂辅助界面聚合在聚酰胺分离层可控构筑中的可行性与优势,为界面反应调控及新型纳滤膜的制备提供了参考。

关键词: 聚乙烯微孔膜; 喷涂; 界面聚合; 聚酰胺纳滤膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0078-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.008

纳滤(NF)分离技术由于具有高效性、低能耗、高离子选择性等优势^[1-2],已在海水淡化^[3]、污水处理^[4-5]、水资源循环利用^[6]、生物制药^[7]等领域广泛应用。其中薄层复合(TFC)纳滤膜应用最广,其通常采用界面聚合法以聚醚砜(PES)或聚砜(PSf)超滤膜为支撑层制备得到。然而,传统TFC膜所采用的复合支撑基材(包括无纺布层和超滤支撑层)整体厚度一般为100~150 μm。较大的整体厚度一定程度上会降低膜元件的装填密度,进而限制膜元件的

产水通量^[8]。

聚乙烯(PE)作为一种通用高分子材料,力学性能优异、化学稳定性良好且成本低廉^[9-10]。特别是聚乙烯微孔膜的厚度通常在5~30 μm,远低于传统支撑层。近期有研究采用改性的聚乙烯微孔膜为支撑层,成功制备了聚酰胺复合膜。Dou等^[11]采用聚间苯二胺对PE膜进行亲水化改性,再通过界面聚合法制备了高性能反渗透膜,其表现出优异的分层性能与长期运行稳定性。Pang等^[12]以单宁酸与二

收稿日期: 2025-10-24; 修改稿收到日期: 2025-11-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3810900); 浙江省“领雁”计划项目(2023C03150); 浙江省基础公益研究计划项目(LZJWY22B070004)

第一作者简介: 陈德鉴(2002-),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事膜材料制备及应用研究。* 通讯作者, E-mail: yaozhikan@zju.edu.cn

引用本文: 陈德鉴,史晓辉,况武,等. 喷涂辅助界面聚合制备聚乙烯基聚酰胺纳滤膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 78-87.

Citation: Chen D J, Shi X H, Kuang W, et al. Spray-assisted interfacial polymerization for fabricating polyamide nanofiltration membranes on polyethylene substrates[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 78-87.

乙烯三胺改性后的 PE 膜为支撑层,采用界面聚合(IP)法制备了薄层复合纳滤膜,该膜表现出优异的耐高温性。当温度上升至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,该膜的渗透性能增加到 $32.9\text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ($1\text{ bar} = 0.1\text{ MPa}$), Na_2SO_4 截留率保持在 98.1% 。然而,目前对 PE 基聚酰胺薄层复合膜的研究主要集中在支撑层的亲水化改性上,而针对其制备工艺的研究较为匮乏,传统界面聚合法制膜仍是主流工艺。但传统界面聚合工艺存在分离层厚度与结构不可控、反应溶液利用率较低等不足,限制了 PE 基聚酰胺薄层复合膜性能的进一步提升^[13]。

喷涂技术可利用压缩气体将溶液破碎成微米级液滴,并在气流的辅助下将液体快速铺展于基底表面。喷涂辅助界面聚合可大幅减少水油两相溶液用量,极大提升溶液利用率。Fan 等^[14]报道的真空过滤-喷雾辅助界面聚合技术,仅使用少量有机溶剂,即可制备出具有优异分离性能的聚酰胺纳滤膜,有机溶剂消耗量可减少约 95% ,极大地提升了制膜效率。

本研究采用喷涂辅助界面聚合技术,以聚乙烯微孔膜为支撑层,在其表面构建聚酰胺(PA)分离层,制备聚乙烯基纳滤膜(PE-NF)。系统探究了工艺参数对聚酰胺分离层结构与其分离性能的影响,并与传统界面聚合法制备的纳滤膜进行对比。本研究为低成本、高性能的聚酰胺纳滤膜的可控制备提供了新思路。

1 实验

1.1 实验材料

亲水化聚乙烯基底膜,北京碧水源膜科技有限公司;均苯三甲酰氯(TMC, 99%),北京百灵威科技有限公司;无水哌嗪(PIP, 分析纯)、甘油(分析纯)、葡萄糖(分析纯)、蔗糖(分析纯)、棉子糖(分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司;硫酸钠(Na_2SO_4 , 99%)、氯化钠(NaCl , 99%)、异丙醇(IPA, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;Isopar G(工业级),埃克森美孚公司;所有试剂均未做特殊处理。去离子水,实验室自制。

1.2 PE-NF 膜的制备

图 1(a)为实验室自制的喷涂辅助界面聚合制备 PE-NF 膜的装置示意图。气液同轴针头固定在三轴运动系统上,溶液在微量注射泵推进下从喷头内通道喷出,高压气体则从外通道喷出。在喷嘴处,高压气流冲击液体破碎成细小液滴实现溶液的雾化。具体制膜步骤为:1)配置浓度为 0.1% (质量分数,以下同)的 TMC 溶液(溶剂为 Isopar G)作为油相溶液,配置浓度为 0.1% 、 0.2% 、 0.4% 、 0.8% 的 PIP 水溶液作为水相溶液,以探究 PIP 浓度对 PE-NF 膜制备的影响。2)取尺寸为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 的 PE 膜,固定在玻璃板上。3)选用 22G/17G 同轴针头,喷涂压力设为 0.03 MPa ,改变微量注射泵推进速度实现喷涂液量调控,以探究喷涂液量对 PE-NF

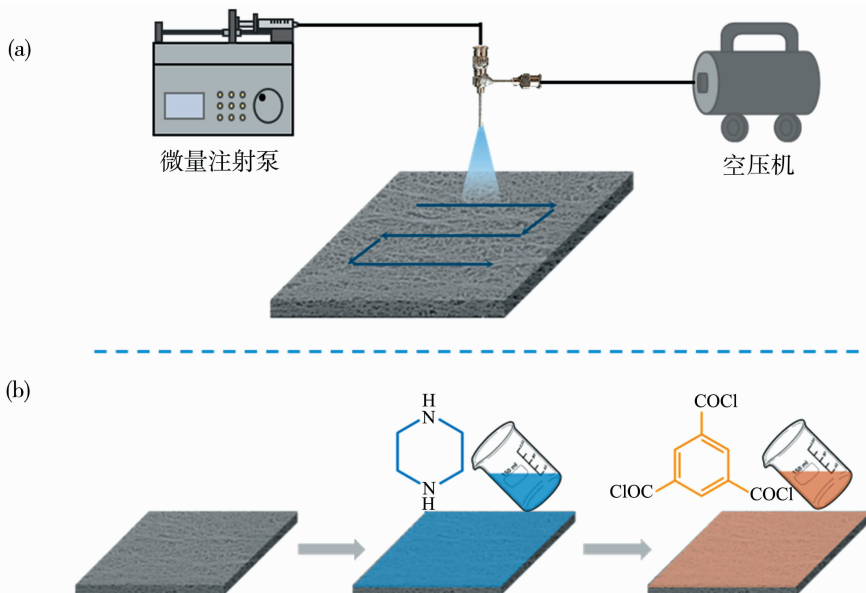


图 1 不同制膜工艺示意图:喷涂工艺(a);传统 IP 工艺(b)

Fig. 1 Schematic diagram of different fabrication process: spraying process (a); conventional IP process (b)

膜制备的影响。在 PE 膜上先喷涂水相溶液,再切换针头及管路喷涂油相溶液,反应 1 min 形成 PA 层。4)将膜置于 80 °C 烘箱内热处理 10 min,后置于去离子水中保存以备后续测试。根据 PIP 溶液浓度与喷涂液量将膜命名为 PE-NF_{x-y},其中 x 为 PIP 溶液的浓度, y 为喷涂液量。

为了进行对比,如图 1(b)所示,采用传统界面聚合工艺制备了对照的 PE-NF 膜。具体制膜步骤为:1)将 PE 膜固定在聚四氟乙烯板框上。2)倾倒 30 mL 浓度为 0.2% 的 PIP 溶液,接触时间为 2 min,以确保膜表面完全浸润。然后,迅速倒出多余水相溶液并用橡胶辊移除剩余液体。3)倾倒 30 mL 浓度为 0.1% 的 TMC 溶液(溶剂为 Isopar G)于膜表面,反应 1 min 后形成 PA 层。4)置于 80 °C 烘箱内热处理 10 min,后置于去离子水中保存以备后续测试。

1.3 膜结构与表面性质表征

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU-8010, 日本)表征膜的表面和断面形貌,在测试前,使用离子溅射仪对样品进行 60 s 的喷金处理,以提高样品的导电性。使用扫描探针显微镜(SPM, Dimension ICON XR, Bruker, 美国)表征膜表面粗糙度。使用固体表面 Zeta 电位测试仪(Anton Paar, SurPASS™3, 奥地利)测量膜样品表面的流动电势及膜电位。使用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)表征膜样品的表面化学组成,并通过式(1)计算分离层的交联度。

$$c = \frac{4-2\beta}{\beta+1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: β 为 XPS 测量的聚酰胺层的氧氮(O/N)比。

1.4 纳滤膜分离性能测试

使用实验室自制的错流过滤装置测试膜分离性能。膜池有效过滤面积为 24.6 cm²,测试压力为 5 bar,测试温度为 (25 ± 1) °C。每次测试前,使用去离子水将膜样品在 5 bar 压力下预压 30 min。膜通量 J [L/(m² · h)]按式(2)计算:

$$J = \frac{\Delta V}{S \times \Delta t} \quad (2)$$

式中: ΔV 是一定时间 Δt (h) 内收集到渗透液的体积,L; S 是有效膜面积,m²。

选用 2 g/L 的硫酸钠以及 2 g/L 的氯化钠溶液作为进料液,测试膜的盐截留性能,溶质截留率 R (%)按式(3)计算:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_p 为盐溶液渗透液的电导率,mS/cm; C_f 为盐溶液进料液的电导率,mS/cm,该电导率通过电导率仪(DDSJ-318,上海仪电科学仪器股份有限公司)测定。

1.5 纳滤膜孔径分布测试

通过测定膜对甘油、葡萄糖、蔗糖、棉子糖的截留率,表征膜的截留分子量,并根据上述中性分子的 Stokes 半径以及概率密度分布函数,计算膜的孔径分布。中性分子的进料液质量浓度为 200 mg/L,在持续过滤 30 min 后,收集渗透液。中性分子的截留率 R_n 按式(4)计算:

$$R_n = (1 - \frac{C_{np}}{C_{nf}}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: C_{np} 和 C_{nf} 分别表示中性分子溶液渗透液和进料液中溶质的质量浓度,mg/L,该浓度通过总有机碳分析仪(TOC, TOC-L, Shimadzu, 日本)测定。

甘油等糖类物质的 Stokes 半径 r_p 和膜孔径大小概率密度分布函数分别如式(5)和式(6)所示:

$$\ln(r_p) = -1.4962 + 0.4654 \ln(M_w) \quad (5)$$

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (6)$$

式中: r_p 为有机小分子的 Stokes 半径,nm; μ_p 为平均有效半径,nm; σ_p 为几何标准差。

2 结果与讨论

2.1 喷涂辅助界面聚合工艺优化

2.1.1 水相浓度对膜性能的影响

单体浓度被认为是影响聚酰胺分离层结构与分离性能的关键因素^[15]。首先研究了 PIP 溶液浓度对聚酰胺纳滤膜结构和性能的影响。图 2 为 PE 微孔膜的表面形貌,由图中可见,PE 微孔膜表面呈纤维交织形成的多孔结构。

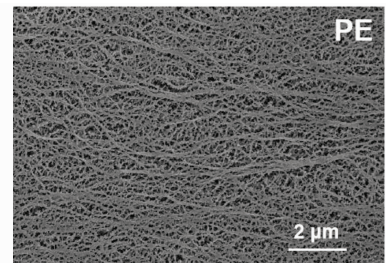


图 2 PE 膜的 SEM 表面形貌

Fig. 2 Top surface SEM images of PE membrane

在 PE 微孔膜上用不同 PIP 浓度制得 PE-NF 膜。图 3(a)~3(d)为不同水相浓度下制得 PE-NF 膜的表面及断面形貌。对比 PE 微孔膜可见,所有膜表面都形成了聚酰胺层,且随着水相浓度的增加,

支撑层表面的纤维结构逐渐消失,聚酰胺分离层的厚度从约 60 nm 增加到约 110 nm。值得注意的是,PE-NF_{0.8-60}膜表面出现囊泡塌缩的褶皱形貌,这可能是由高水相浓度下反应更为剧烈所致。

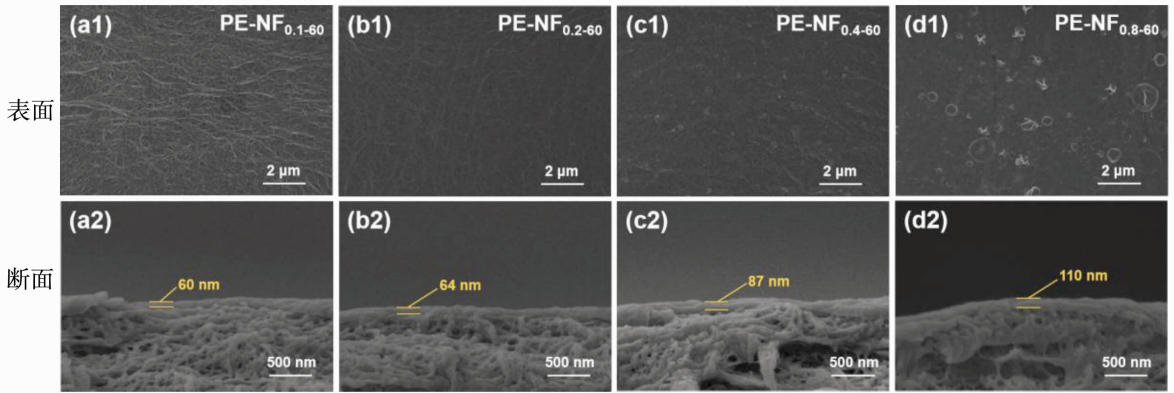


图 3 不同水相浓度所制得 PE-NF 膜的 SEM 表面及断面形貌:

PE-NF_{0.1-60} (a); PE-NF_{0.2-60} (b); PE-NF_{0.4-60} (c); PE-NF_{0.8-60} (d)

Fig. 3 Top surface and cross-section SEM images of PE-NF membranes prepared with different PIP concentrations; PE-NF_{0.1-60} (a); PE-NF_{0.2-60} (b); PE-NF_{0.4-60} (c); PE-NF_{0.8-60} (d)

图 4 为所制备纳滤膜的分离性能。由图可知,随着水相浓度增加,膜的水渗透通量不断降低,从约 113.5 L/(m²·h)(PE-NF_{0.1-60})下降到约 57.2 L/(m²·h)(PE-NF_{0.8-60})。水相浓度的增加,增强了 PIP 单体向反应区的扩散速率^[16],促进了缩聚反应快速且充分地进行,增加了聚酰胺分离层的交联密度。过高的交联密度使得聚酰胺网络结构更加紧密,膜孔尺寸减小,限制了水分子的传输路径,导致水渗透通量下降。同时,提升水相单体浓度还会造成聚酰胺层厚度的增加,增加水分子在膜内的传输距离,对膜的水渗透通量产生负面影响。

除 PE-NF_{0.1-60}外,所制纳滤膜的 Na₂SO₄ 截留率均保持在 90% 以上,其中 PE-NF_{0.2-60}对 Na₂SO₄ 截留率大于 98%,这可归因于 Donnan 排斥效应^[17]。值得注意的是,高水相浓度时,膜对 Na₂SO₄ 的截留率略有降低,这可归因于胺单体与酰氯单体充分反应,从而水解产生更少数量的一COOH,降低膜表面电荷含量,削弱了 Donnan 效应对二价阴离子的截留能力。此外,膜对 NaCl 的截留率随水相浓度的增加而提升。使用高浓度水相溶液所形成的分离层更为致密,基于孔径筛分作用强化了膜对 NaCl 的截留能力。根据上述实验结果,PIP 溶液最佳浓度为 0.2%。

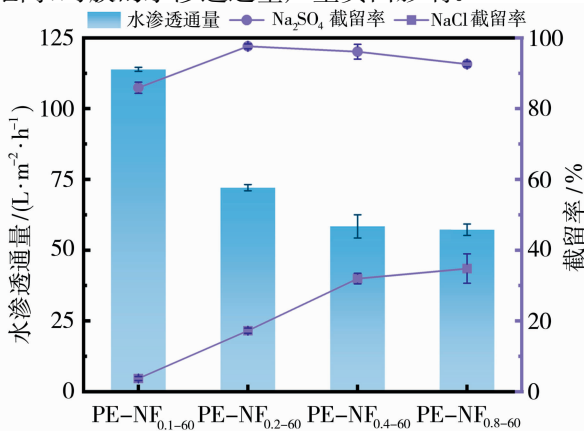


图 4 不同水相浓度制得 PE-NF 膜的分离性能

Fig. 4 Separation performance of PE-NF membranes prepared with different PIP concentrations

2.1.2 喷涂液量对膜性能的影响

进一步探究喷涂液量对 PE-NF 膜结构与性能的影响。使用不同喷涂液量制备的 PE-NF 膜表面形貌如图 5 所示。当喷涂液量为 30 mL/m² 时,PE 支撑层表面的纤维交织网状结构明显可见,而聚酰胺分离层未完全形成。显然,此时喷涂至支撑层表面的油水两相溶液液量不足以反应形成完整的聚酰胺分离层。随着喷涂液量增加到 40 mL/m²,所形成的聚酰胺分离层出现分布不均匀的现象,并可在 SEM 下观察到较大缺陷孔的存在。当喷涂液量进一步增加到 60 mL/m² 及以上时,支撑层表面可形成连续致密的聚酰胺层。

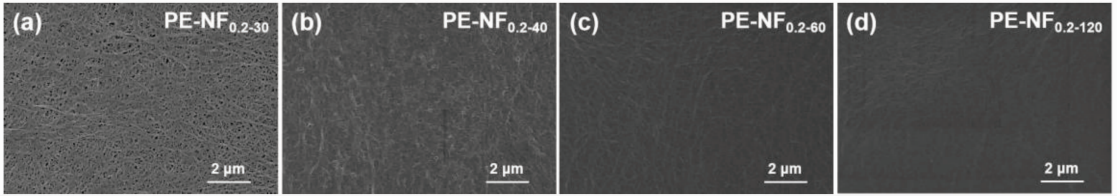


图 5 不同喷涂液量所制得 PE-NF 膜的 SEM 表面形貌:

PE-NF_{0.2-30} (a); PE-NF_{0.2-40} (b); PE-NF_{0.2-60} (c); PE-NF_{0.2-120} (d)

Fig. 5 Top surface SEM images of PE-NF membranes prepared with different spray volume:

PE-NF_{0.2-30} (a); PE-NF_{0.2-40} (b); PE-NF_{0.2-60} (c); PE-NF_{0.2-120} (d)

图 6 呈现了喷涂液量对 PE-NF 膜分离性能的影响。随着喷涂液量的增加,纳滤膜的水渗透通量逐渐下降。这是由于随着喷涂液量的增加,膜分离层厚度上升,水跨膜传输阻力增大。同时,较小喷涂液量使得分离层表面分布不均匀,带来缺陷,导致纳滤膜对 Na₂SO₄ 和 NaCl 的截留能力下降,这与 SEM 表征结果相吻合。因此,根据上述实验结果,最佳喷涂液量为 60 mL/m²。

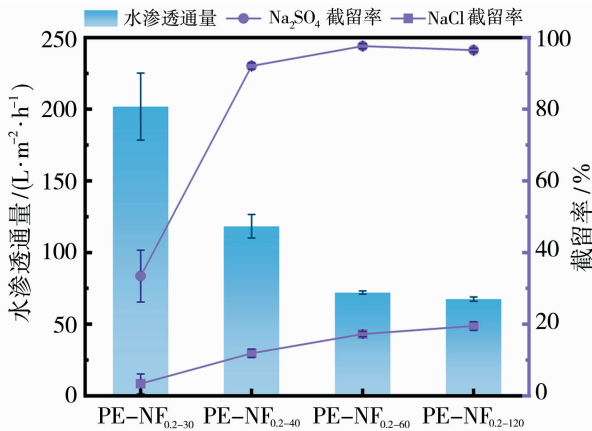


图 6 不同喷涂液量制得 PE-NF 膜的分离性能

Fig. 6 Separation performance of PE-NF membranes prepared with different spray volume

2.2 与传统界面聚合法的比较

2.2.1 纳滤膜表面形貌

基于上述对喷涂辅助界面聚合工艺的优化结果,选用 PE-NF_{0.2-60} 作为研究对象,并采用相同的水油相配方,以传统界面聚合法制得对照纳滤膜,命名为 CIP-NF。两种膜的表面与断面形貌以及表面粗糙度如图 7 所示。由图 7(a1)与 7(b1)可见,PE-NF_{0.2-60} 的表面较为均匀平整,而在 CIP-NF 膜表面可观测到少量突起囊泡结构。SPM 测试结果进一步验证上述规律。PE-NF_{0.2-60} 的表面较为光滑,平均粗糙度(R_a)为 14.8 nm,而 CIP-NF 的 R_a 达 20.1 nm,表面起伏明显增大。这归因于传统 IP 过

程由于界面单体扩散与局部反应速率的不均,易形成不规则聚合区域^[18]。据已有研究,膜表面粗糙度在污染行为中具有重要影响,表面较为平整的膜可有效减少污染物的滞留与沉积,表现出更好的抗污染潜力^[19-20]。因此,PE-NF_{0.2-60} 更为平整的表面结构有望在一定程度上改善其抗污染性能。

此外,两种膜均形成了较薄的分离层结构,PE-NF_{0.2-60} 的分离层厚度约为 64 nm,明显低于 CIP-NF 的 85 nm。这表明喷涂辅助界面聚合可有效改善界面反应均匀性,从而形成更薄更均匀的分离层。

采用中性分子截留的方法,通过纳滤膜对甘油(92 Da)、葡萄糖(180 Da)、蔗糖(342 Da)以及棉子糖(504 Da)等截留率的测试,计算了 TFC 纳滤膜的截留分子量、平均有效孔径与孔径分布,如图 8 所示。

所制备的 PE-NF_{0.2-60} 和 CIP-NF 膜的截留分子量在 300~500 Da 范围内,表现出典型的纳滤膜分离特征^[21]。两者的截留分子量较为接近,其中喷涂辅助界面聚合所制备纳滤膜的截留分子量稍大,相应地其平均有效孔径略大。造成上述差异的原因可能是采用传统 IP,更易形成较厚且局部过度交联的分离层,分离层结构更为紧密,使得孔径相对更小。

2.2.2 膜表面化学组成与表面性质

图 9 显示了 PE-NF_{0.2-60} 和 CIP-NF 膜的 XPS 全谱及 C 1s 高分辨谱图。由图 9(a)可见,两种膜样品均检测到 C、N、O 三种元素,其中 PE-NF_{0.2-60} 中 N 元素含量略低,O 元素含量略高,这主要归因于酰氯单体溶液液滴飞行下落过程中,存在部分水解的可能。根据式(1)计算,PE-NF_{0.2-60} 的交联度为 63.6%,低于 CIP-NF 膜的 86.0%。表明喷涂辅助界面聚合过程中,液滴在界面处的瞬时反应与溶剂快速挥发,导致部分单体可能未能充分扩散并参与

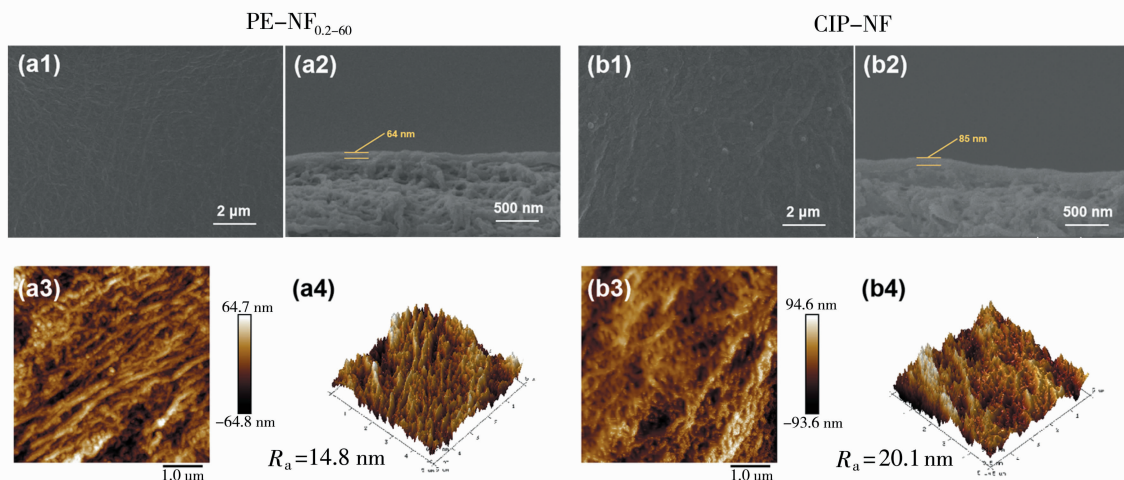


图 7 喷涂法和传统界面聚合法制得膜的形貌:PE-NF_{0.2-60} (a);CIP-NF(b);
编号 1~4 分别为膜表面、断面、SPM 2D 和 SPM 3D 图像

Fig. 7 Images of membrane morphologies prepared by spraying and conventional interfacial polymerization method;
PE-NF_{0.2-60} (a); CIP-NF (b); panel 1 to 4 shows the membranes surface,
cross-section, SPM 2D and SPM 3D images, respectively

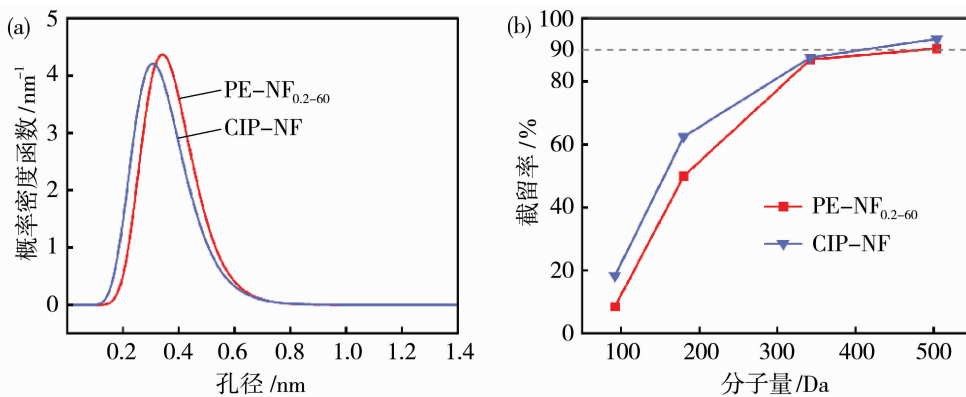


图 8 TFC 膜对不同分子量中性分子的截留率(a)以及孔径分布曲线(b)

Fig. 8 Rejection of neutral molecules (a) and pore size distribution curves (b) of TFC membranes

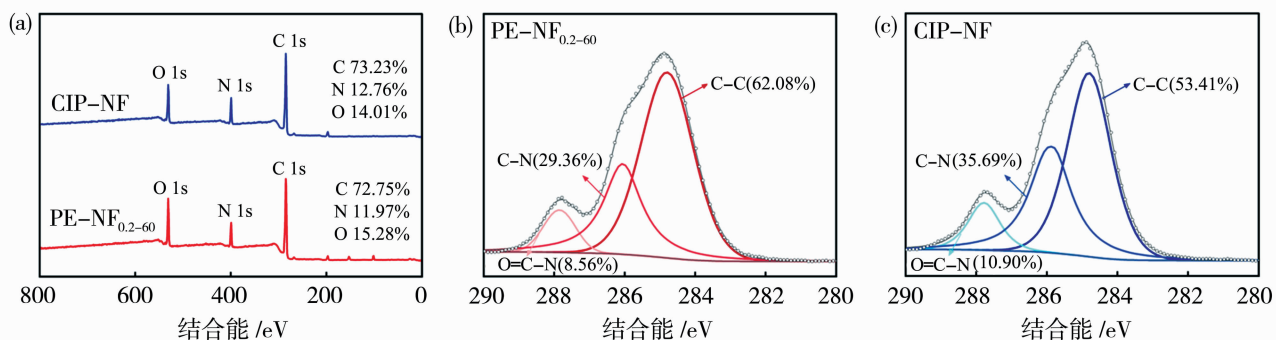


图 9 TFC 膜表面元素含量(a); PE-NF_{0.2-60} (b)和 CIP-NF(c)膜的 C 1s 谱图

Fig. 9 Surface elemental composition of TFC membranes (a); C 1s spectra of PE-NF_{0.2-60} (b) and CIP-NF (c)

反应,生成的聚酰胺交联网络在整体尺度上呈现相对较低的平均交联程度,分离层结构相对疏松。

为进一步分析化学键特征,对 C 1s 谱图进行分峰拟合,如图 9(b)与 9(c)所示。高分辨 C 1s 谱可解卷积为三个主要的峰,分别对应于 C-C(284.8 eV)、C-N(286.2 eV)和 O=C-N(287.8 eV)^[22]等多种碳原子化学键合状态。相比于 CIP-NF 膜,PE-NF_{0.2-60}中 C-C 峰比例较高,而 O=C-N 峰比例略低,表明其酰胺键形成较少,同交联度计算结果吻合,进一步印证了喷涂辅助界面聚合过程易生成相对疏松的聚酰胺分离层。

膜表面 Zeta 电位测试结果如图 10 所示。PE-NF_{0.2-60}和 CIP-NF 膜等电点均在 4.0 附近,呈现出表面荷负电的特性。同时,由于 PE 微孔膜具有强负电性,PE 基纳滤膜相比其他底膜制得的纳滤膜具有同等条件下更负的电位^[23-24]。基于 Donnan 排斥效应,膜表面的荷负电特性将有利于膜对二价阴离子的截留。值得注意的是,随着溶液 pH 升高,CIP-NF 膜的 Zeta 电位下降更为显著,表现出更强的表面负电性。可能是由于 CIP-NF 膜表层可能存在部分经水解生成-COOH 或吸附阴离子,从而在碱性条件下更易解离为-COO⁻,导致电位更负^[25]。其次,高度交联的网络结构可能改变局部化学环境,使羧基的 pK_a 值下降,在较低 pH 条件下即可部分解离;而 PE-NF_{0.2-60}表面较为平整且疏松,极性基团或受水合层屏蔽,致使其表面可离子化程度相对较低。

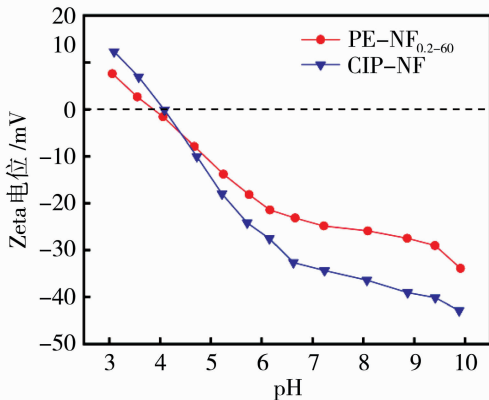


图 10 TFC 膜表面流动 Zeta 电势

Fig. 10 Zeta potential on the surface of TFC membranes

2.2.3 膜的分离性能

PE-NF_{0.2-60}与 CIP-NF 膜的纯水渗透通量与盐截留性能对比如图 11 所示。两种膜对 Na₂SO₄

的截留率保持在较高水平(大于 98%),其中,PE-NF_{0.2-60}在保持优异截留能力的同时表现出了更优异的水渗透通量,相比于 CIP-NF 膜[(47.4±3.7) L/(m²·h)],PE-NF_{0.2-60}的水渗透通量高达(72.1±1.1) L/(m²·h),提升了 52%。这可归因于其具有更薄的分离层厚度、较大的平均有效孔径及较小的交联度,大幅降低了水分子传输阻力。此外,喷涂辅助界面聚合改变了单体在膜表面的空间分布方式,使水油相在反应界面上更加均匀铺展,减少了传统 IP 过程由于单体局部富集导致的局部过交联与膜厚区域,实际水传输路径更为均一且阻力更小。而 CIP-NF 膜由于具有较高的交联度和较小的孔径,以及更厚的分离层厚度,相比 PE-NF_{0.2-60}表现出更强的 NaCl 截留能力。因此,采用喷涂辅助界面聚合制备纳滤膜,可实现膜结构均匀性与分离性能的协同提升,表现出传统 IP 法难以兼顾的通量-截留平衡优势。

进一步将实验所得纳滤膜分离性能与文献数据对比,如表 1 所示,本研究制备的 PE-NF_{0.2-60}膜在保证较高 Na₂SO₄ 截留率的前提下,其渗透性能优于大多数商业 TFC 膜及文献报道的 TFC 膜,展现出良好的应用潜力。

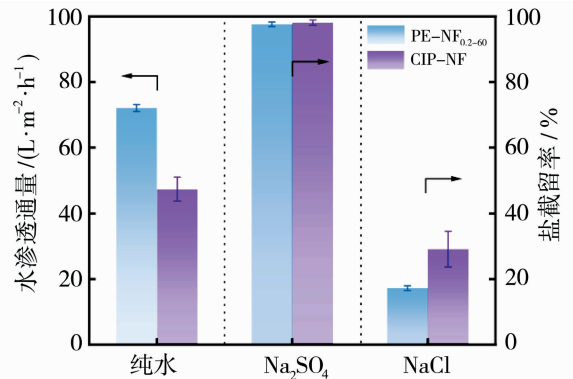


图 11 TFC 膜的水渗透通量和盐的截留率

Fig. 11 Water permeate flux and salt rejection rate of TFC membranes

3 结论

本研究以 PE 微孔膜为支撑层,探究了喷涂辅助界面聚合法对所制备纳滤膜结构与性能的影响,并与传统界面聚合法制备的纳滤膜进行了对比分析。主要结论如下:

1) 通过调节水相 PIP 溶液浓度与喷涂液量,可显著影响分离层的表面结构与膜分离性能。当水相

表1 纳滤膜分离性能与文献数据对比

Table 1 Comparison of separation performances of nanofiltration membrane with data in literature

膜类型	水渗透性/(L · m ⁻² · h ⁻¹ · bar ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ 截留率/%	文献
PE-NF _{0.2-60}	14.4	98.1	本研究
PIP/DA	9.8	98.0	[26]
NF-90	7.0	99.1	[27]
NF-270	11.2	98.5	[27]
PA-HPE	17.4	98.7	[28]
QAEP-PA	16.0	97.8	[29]
PIP/BPF-TMC	13.4	96.6	[30]
PA-PDA-PES	14.5	96.5	[31]
PIP/BTC-TMC	8.68	99.1	[32]
PVA/PDA-TMC	13.6	94.2	[33]
PIP/mMWCNTS-TMC	12.7	98.0	[34]
PA-TA/DETA-PSf	7.88	98.0	[35]
PA/MoS ₂	9.23	95.4	[36]

浓度为0.2%(质量分数)、喷涂液量为60 mL/m²时,所得膜综合性能最佳,兼具较高的水渗透通量与二价盐截留率。

2) 与传统 CIP-NF 膜相比,喷涂辅助界面聚合可有效改善界面反应的均匀性,所制备的纳滤膜表面更加光滑平整,分离层更薄,孔径略大但孔径分布集中。在相近的二价盐截留率下,PE-NF_{0.2-60}膜水渗透通量[(72.1±1.1) L/(m² · h)]远高于 CIP-NF 膜[(47.4±3.7) L/(m² · h)],提升了52%。喷涂辅助界面聚合通过对液滴沉积与反应界面的精确控制,实现了聚酰胺分离层结构的精细调控。同时,该方法显著减少了水油相溶液用量,具有更高的原料利用率和制备经济性,为高性能纳滤膜的低成本制备提供了一种可行的新途径。

参考文献:

[1] Lu D, Yao Z K, Jiao L, *et al.* Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ion-selective nanofiltration membrane[J]. *Adv Membr*, 2022, 2: 100032.

[2] Guo H, Li X H, Yang W L, *et al.* Nanofiltration for drinking water treatment: A review[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2022, 16(5): 681-698.

[3] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater

desalination: Energy, technology, and the environment [J]. *Science*, 2011, 333(6043): 712-717.

[4] 陈伯志, 马悦, 李璐, 等. 面向垃圾渗滤液深度处理的抗污染纳滤膜应用研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 134-139.

[5] Shirazi M M A, Dumée L F. Membrane distillation for sustainable wastewater treatment[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 47: 102670.

[6] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes II. Membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers [J]. *Desalination*, 2009, 242:168-182.

[7] Christy C, Vermant S. The state-of-the-art of filtration in recovery processes for biopharmaceutical production [J]. *Desalination*, 2002, 147: 1-4.

[8] 杜文林, 任凤伟. 高通量聚乙烯基反渗透膜制备[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(2): 100-108.

[9] Wang S, Wang Z Y, Xia J Z, *et al.* Polyethylene-supported nanofiltration membrane with in situ formed surface patterns of millimeter size in resisting fouling [J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118830.

[10] 张翠苗, 杜文林, 卢彦斌, 等. 聚乙烯基反渗透膜的制备及性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(3): 57-66.

[11] Dou P J, Xu N Y, Wen H, *et al.* Facile hydrophilization of polyethylene substrate by in situ polymerization of *m*-phenylenediamine for preparing high-performance polyamide reverse osmosis membrane [J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121777.

[12] Pang H Z, Jin X G, Wang J, *et al.* High temperature resistant polyamide thin film composite nanofiltration membrane based on polyethylene substrate [J]. *J Membr Sci*, 2025, 721: 123811.

[13] 杨皓程, 徐志康. 界面聚合与薄层复合膜: 历史、现状与反思[J]. *高分子通报*, 2025, 38(4): 651-658.

[14] Fan H Y, Zhu C Y, Xue Y R, *et al.* Green fabrication of polyamide nanofiltration membranes with ultra-low chemical consumption by vacuum filtration-spraying assisted interfacial polymerization [J]. *Desalination*, 2025, 596: 118334.

[15] Liu G, Wei M J, Xu Z Q, *et al.* How monomer concentrations influence structures and separation performances of polyamide nanofiltration membranes? [J]. *J Membr Sci*, 2025, 733: 124334.

[16] 刘佳欢, 王建强, 刘富. 单体扩散控制界面聚合制

- 备聚酰胺薄层复合纳滤膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 194-205.
- [17] Donnan F G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology[J]. J Membr Sci, 1995, 100(1): 45-55.
- [18] Karan S, Jiang Z, Livingston A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation [J]. Science, 2015, 348 (6241): 1347-1351.
- [19] Cao X L, Guo J L, Cai J, *et al.* The encouraging improvement of polyamide nanofiltration membrane by cucurbituril-based host-guest chemistry[J]. AICHE J, 2020, 66(4): e16879.
- [20] Shao D D, Yang W J, Xiao H F, *et al.* Self-cleaning nanofiltration membranes by coordinated regulation of carbon quantum dots and polydopamine[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(1): 580-590.
- [21] Qian Y, Li H, Lu J, *et al.* Inhibiting polyamide intrusion of thin film composite membranes: Strategies and environmental implications [J]. Environ Sci Technol, 2023, 57(29): 10860-10869.
- [22] Chen J J, Zhang J, Wu X L, *et al.* Accurately controlling the hierarchical nanostructure of polyamide membranes via electrostatic atomization-assisted interfacial polymerization[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(18): 9160-9167.
- [23] Sun N, Dou P J, He H L, *et al.* Polyethylene separator supported TFC nanofiltration membranes for arsenate removal: Impact of hydrolysis[J]. Sep Purif Technol, 2026, 380: 135450.
- [24] Liu Y T, Liang H, Bai L M, *et al.* Modeling insights into the role of support layer in the enhanced separation performance and stability of nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2022, 658: 120681.
- [25] Liu L F, Huang X, Zhang X, *et al.* Modification of polyamide TFC nanofiltration membrane for improving separation and antifouling properties[J]. RSC Adv, 2018, 8(27): 15102-15110.
- [26] Ang M B M Y, Ji Y L, Huang S H, *et al.* A facile and versatile strategy for fabricating thin-film nanocomposite membranes with polydopamine-piperazine nanoparticles generated in situ[J]. J Membr Sci, 2019, 579: 79-89.
- [27] Yang Z, Zhou Z W, Guo H, *et al.* Tannic acid/Fe³⁺ nanoscaffold for interfacial polymerization: toward enhanced nanofiltration performance[J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(16): 9341-9349.
- [28] Liu T Y, Chen D D, Gao F, *et al.* Polyethylene separator-supported nanofiltration membranes for desalination[J]. J Appl Polym Sci, 2024, 141(33): e55829.
- [29] Peng H W, Tang Q Q, Tang S H, *et al.* Surface modified polyamide nanofiltration membranes with high permeability and stability[J]. J Membr Sci, 2019, 592: 117386.
- [30] Tang Y J, Xu Z L, Xue S M, *et al.* Tailoring the polyester/polyamide backbone stiffness for the fabrication of high performance nanofiltration membrane[J]. J Membr Sci, 2017, 541: 483-491.
- [31] Zhu J Y, Yuan S S, Uliana A, *et al.* High-flux thin film composite membranes for nanofiltration mediated by a rapid *co*-deposition of polydopamine/piperazine [J]. J Membr Sci, 2018, 554: 97-108.
- [32] Yuan B B, Jiang C, Li P F, *et al.* Ultrathin polyamide membrane with decreased porosity designed for outstanding water-softening performance and superior antifouling properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(49): 43057-43067.
- [33] Wang T Y, Qiblawey H, Judd S, *et al.* Fabrication of high flux nanofiltration membrane via hydrogen bonding based *co*-deposition of polydopamine with poly (vinyl alcohol) [J]. J Membr Sci, 2018, 552: 222-233.
- [34] Guo Y S, Mi Y F, Zhao F Y, *et al.* Zwitterions functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyamide hybrid nanofiltration membranes for monovalent/divalent salts separation [J]. Sep Purif Technol, 2018, 206: 59-68.
- [35] Zhang X, Lyu Y, Yang H C, *et al.* Polyphenol coating as an interlayer for thin-film composite membranes with enhanced nanofiltration performance [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(47): 32512-32519.
- [36] Ding H Z, Xie F, Wang Z Y, *et al.* 2D nanosheets optimized electrospray-assisted interfacial polymerization polyamide membrane with excellent separation performance[J]. J Membr Sci, 2022, 647: 120308.

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