

基膜调控及其对反渗透复合膜性能影响研究

况武*, 韩洪蕊, 衣刚, 苏志鹏, 李伟, 卢彦斌

(北京碧水源分离膜科技有限公司, 北京 101407)

摘要: 反渗透复合膜的分离效率与耐压稳定性高度依赖于聚砜基膜的微观孔结构,但制备工艺对孔结构的精确调控机制尚不清晰。为此,采用非溶剂致相分离法制备聚砜基膜,系统考察了环境湿度、凝固浴组成与温度、铸膜液中添加非溶剂等因素对基膜孔结构的影响,并结合界面聚合制备聚酰胺复合膜。结果表明,当铸膜液中水添加量为1.0%时,复合膜在2 000 mg/L NaCl溶液、1.55 MPa测试压力下,通量为60.16 L/(m²·h),脱盐率99.7%,且在5.86 MPa高压运行20 h后通量衰减仅16.9%,脱盐率保持稳定。该研究证明,通过精准调控基膜成膜条件可在通量与耐压性之间取得平衡,为高通量、高稳定反渗透膜的设计提供了新路径。

关键词: 基膜; 孔结构; 孔隙率; 聚酰胺; 复合膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0042-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.005

随着全球人口的增长及经济的发展,水资源短缺问题日益严重,反渗透(RO)技术作为缓解此问题的关键方法之一,受到了学术界和工业界的广泛关注。典型的RO膜为薄膜复合结构(TFC),通常由三层组成:底部无纺布增强层、中间多孔支撑层以及顶部超薄聚酰胺脱盐层^[1]。其中,脱盐层是决定分离选择性的关键,然而其结构与性能往往受到多孔支撑层的影响。因此,制备高性能支撑层是获得优异整体膜性能的重要基础^[2]。近年来,越来越多的研究开始关注基膜的性能及其对整体膜性能的影响,Peng等^[3]通过考察聚醚砜(PES)、聚砜(PSf)和聚碳酸酯(PC)等不同类型及特性的基膜对涂膜性能的影响,发现基膜的孔隙率对复合膜的通量有显著影响,较高的孔隙率可以提高水分子通过膜的效率,从而增加水通量。高亲水性的基膜有助于形成更均匀的脱盐层,提高膜的选择性和稳定性。Liu

等^[4]综述了微孔支撑层在界面聚合过程中对薄膜复合膜形态与性能的影响,所用材料包括聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚酰亚胺等。研究指出,支撑层的物理化学性质(如孔径、孔隙率和亲疏水性)对界面聚合形成的聚酰胺活性层形态和最终复合膜性能具有关键影响。Li等^[5]证实通过调整中空纤维支撑结构,能够显著增强TFC膜的水渗透性,同时保持其盐截留率。由此可见,高性能的薄膜复合膜的制备过程中,多孔支撑层的优化起着至关重要的作用。然而,现有研究多聚焦于实验室尺度的材料改性,缺乏与工业连续化制膜工艺兼容、可通过常规成膜参数直接调控基膜结构的手段。针对这一问题,本研究提出一种面向工业放大的基膜结构调控路径,以广泛应用的聚砜为原料,依赖常规相转化放大工艺中可精确调控的操作参数,系统考察铸膜液中添加剂、环境湿度、凝固浴组成及温度等关键工艺参数对

收稿日期: 2026-02-24; 修改稿收到日期: 2026-04-20

第一作者简介: 况武(1989-),男,江西高安人,博士,高级工程师,主要从事反渗透、纳滤、电解水制氢等膜材料的研发及规模化制备,E-mail: bsy_kuangwu@126.com

引用本文: 况武,韩洪蕊,衣刚,等.基膜调控及其对反渗透复合膜性能影响研究[J].膜科学与技术,2026,46(3): 42-52,64.

Citation: Kuang W, Han H R, Yi G, et al. Study on substrate layer modification and its effects on the performance of reverse osmosis composite membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 42-52, 64.

基膜孔结构的影响规律。在此基础上,通过界面聚合法制备 TFC 膜,进一步探究基膜微观结构与复合膜宏观分离性能之间的构效关系,为高性能反渗透复合膜的设计与可控制备提供理论依据与技术支持。

1 实验部分

1.1 材料

聚砜(PSf)购自巴斯夫股份公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,质量分数>99.9%)、无纺布支撑层(PET,厚度 95 μm ,克重 75 g/m^2)购自天津展现科技发展有限公司;葡聚糖(M_w 为 10 kDa、40 kDa、70 kDa、100 kDa、200 kDa 和 500 kDa),购自上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠(质量分数99.5%)、间苯二胺(MPD,质量分数 99.0%)、均苯三甲酰氯(TMC,质量分数>99.0%)、正己烷(质量分数>98.0%)购自阿拉丁试剂公司。

1.2 制备方法

1.2.1 基膜制备

PSf 基膜采用非溶剂致相分离法制备,将一定量的 DMF、PSf 树脂加入圆底烧瓶中,置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中持续搅拌 8 h,使其充分溶解形成均一透明的铸膜液,随后静置脱泡 24 h。将脱泡后的铸膜液倒在无纺布上,使用刮膜器进行刮膜,刮刀与无纺布之间间隙调至 290 μm ,均匀刮制得到初生态的湿膜,将湿膜置于一定温度及湿度的密闭空间中停留 10 s 后浸入非溶剂凝固浴中。从初生态湿膜到进入凝固浴过程中的环境温湿度由实验室蒸汽发生器控制,环境内置精密温湿度探头,空间温湿度稳定 30 min 后,进行基膜制备实验。通过初生态膜内的溶剂和凝固浴中的非溶剂的相互传质与交换作用,最终凝胶固化成膜,取出置于去离子水中备用。其中,调控参数的基准条件为:PSf 质量分数为 15%,环境温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 35%,凝固浴为 25 $^{\circ}\text{C}$ 纯水。

1.2.2 反渗透复合膜制备

将 PSf 基膜固定在玻璃板上,并在基膜表面放置面积为 0.06 m^2 的硅橡胶密封圈,通过单面界面聚合方法制备反渗透复合膜。首先刮除基膜表面去离子水,随后将 60 g 质量分数为 2.0% 的 MPD 水相单体溶液倒于基膜表面,停留 30 s 后,刮除表面溶液。将 20 g 质量分数为 0.15% TMC 的正己烷溶液倒入携带有水相单体层的基膜表面,反应 1 min 后倒去残留的油相溶液,置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中热处理

3 min,得到反渗透复合膜。

1.3 测试与表征方法

1.3.1 黏度测试

采用智能黏度计(NTV-S1 型,上海尼润智能科技有限公司)对铸膜液黏度进行测试,铸膜液温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,选用 2 号转子,转速为 50 r/min ,每组样品平行测试 3 次,取平均值。

1.3.2 形貌分析

PSf 基膜的表面及断面形貌通过场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Gemini 300)进行表征。将 PSf 基膜烘干后经液氮淬断,取适量膜片通过导电胶固定于测试台上,对其表面及断面进行喷金处理。根据得到的 SEM 图像,使用 Image J 及 Nano Measurer 软件,利用灰度差异分析 PSf 基膜孔径及孔隙率。反渗透复合膜聚酰胺层的厚度通过原子力显微镜(AFM5500M, Hitachi High-Tech)来测定。

1.3.3 膜表面化学结构测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TENSOR27,德国布鲁克公司)对膜表面化学组成进行分析。测试前,样品经去离子水充分浸泡与清洗,并在真空条件下干燥。

1.3.4 基膜分离性能测试

通过葡聚糖截留实验对基膜的分离性能进行评价。实验以六种不同分子量(M_w 为 10 kDa、40 kDa、70 kDa、100 kDa、200 kDa 和 500 kDa)的葡聚糖水溶液(质量浓度均为 1.5 g/L)作为测试溶液,在恒定 0.1 MPa 操作压力和水温 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,使用超滤杯进行测试。0.1 MPa 压力下预压 10 min 后,边搅拌边收集 10 min 内的透过液。原液与透过液通过凝胶渗透色谱(GPC,水相体系)测定葡聚糖质量浓度,根据截留率-分子量关系曲线,截留率为 90% 所对应的葡聚糖分子量为该膜的截留分子量(MWCO)^[6]。

截留率计算公式:

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

式中: $R_{(a)}$ 为对分子量为 a 的葡聚糖的截留率,%; C_f 为原液中分子量为 a 的葡聚糖质量浓度, mg/L ; C_p 为透过液中分子量为 a 的葡聚糖质量浓度, mg/L 。

1.3.5 基膜表面孔径和孔径分布

采用毛细管流动孔径分析仪(CFP-1500-A,美国 PMI 公司)对膜的孔结构参数进行分析。每组样

品选三个位置作为平行样。测试前,样品经去离子水充分浸泡与清洗,并在真空条件下干燥。

通过极限模型^[7]可以模拟孔径和孔径分布。截留率为 90%时, D_{MWCO} 与 MWCO 有如下的关系:

$$D_{MWCO}=0.066MWCO^{0.46} \quad (2)$$

式中: D_{MWCO} 为截留率 R 为 90%时对应的溶质分子大小,nm。

对于每一个分子量为 M_w 的葡聚糖分子, M_w 与 a 的关系仍满足上式,即:

$$a=0.066M_w^{0.46} \quad (3)$$

式中: a 为分子量为 M_w 的溶质分子大小,nm。

根据 GPC 测试数据,结合式(1)和式(3)容易得到不同分子量对应的截留率及相应的分子大小。

膜孔径及其分布的计算方法引自文献[7]。根据文献中使用的核心数学模型及相关参数[包括聚合物分子截留率 R 、特征孔径 D^* 与孔径分布函数 $f(d)$ 等]进行推导,根据正态分布函数可绘出基膜的孔径(d 为孔直径,nm)及其分布情况。

1.3.6 基膜通量测试

采用死端过滤方式对基膜的纯水渗透性能进行测试。将处于湿态的基膜固定于超滤杯中,过水有效过滤面积为 15.79 cm^2 ,向超滤杯内注入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温纯水,液面高度控制在超滤杯体高度的 $2/3$ 位置。设置压力 0.1 MPa ,记录初始 1 min 内透过膜水体积,并记录出水温度。每组实验重复三次,结果取平均值,并根据式(4)进行基膜通量 $[J,\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})]$ 计算。

$$J=V/(AtC) \quad (4)$$

式中: V 为 1 min 透过膜的纯水体积,mL; A 为基膜

有效面积, m^2 ; t 为接样时间,h; C 为温度校正系数, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时系数为 1。

1.3.7 反渗透膜通量及脱盐率

通量和脱盐率是评价反渗透膜水传输能力和分离效率的关键指标,将反渗透膜片置于测试台膜池中,配制 100 L 的 $2\,000\text{ mg/L}$ NaCl 溶液,测试压力为 1.55 MPa ,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,错流速率为 30 cm/s ,进行测试。为了测试膜片稳定性能,对膜片预压 30 min ,然后记录一定时间内透过膜的水的体积及含盐率。测试三组样品,求取平均值。

1.3.8 反渗透膜耐压性能测试

反渗透膜的耐压性能通过高压测试装置进行测试。将有效面积为 42 cm^2 的湿态膜片密封置于高压测试膜池中。配制 100 L 的 $32\,000\text{ mg/L}$ NaCl 溶液,温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,错流速率为 40 cm/s ,在恒定压力 5.86 MPa 下连续运行,间隔一定时间测试膜片通量及脱盐率变化,评估膜片在高压工况下的结构稳定性与耐压性能。

2 结果与讨论

2.1 环境湿度对基膜性能影响

在制备 PSf 基膜过程中,铸膜液一旦暴露在空气中,即与空气中的水蒸气接触形成一层浑浊且很薄的初生态膜,空气中水分子含量影响初生态膜形成及相转化过程,以下对比不同湿度(RH)环境对膜表面孔结构影响。图 1 分别为温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,相对湿度 35% 、 50% 、 85% 时基膜的表面及断面形貌,从图 1 可以看出,随着环境相对湿度增加,基膜表面开孔数量及孔径呈现增加趋势。使用 Image J

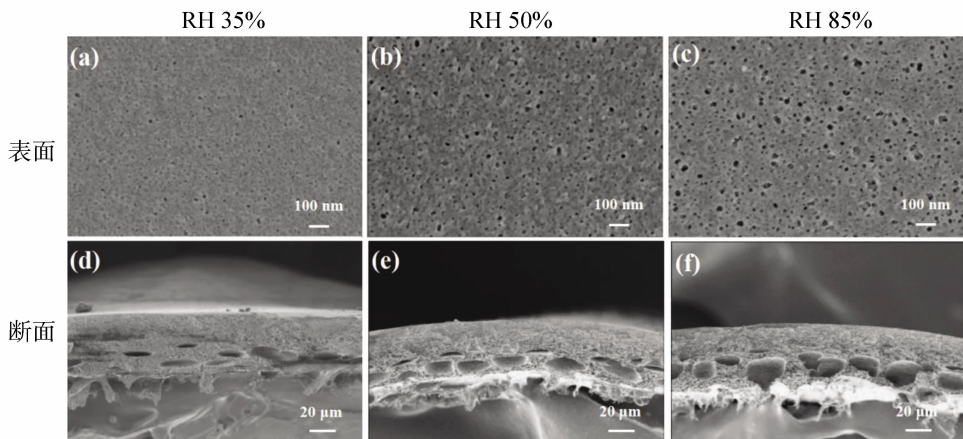


图 1 不同环境湿度下聚砜基膜表面及断面形貌

Fig. 1 Surface and cross-sectional morphologies of the polysulfone support membranes under different ambient humidity levels

对基膜表面孔隙率及平均孔径进行统计(表1),湿度由35%增加至85%,表面孔隙率从0.5%增加至2.2%,表面平均孔径由12 nm增加至18 nm。在断面形貌中,低湿度下指状孔数量少且孔径更细小,高湿度下指状孔呈密集分布且孔径明显增大,高湿度环境加快了空气中水蒸气向铸膜液表层的扩散渗透速率,使得相分离过程向更剧烈、更不均匀的方向进行^[8]。

表1 不同环境湿度下表面孔参数对比

Table 1 Comparison of surface pore parameters under different ambient humidity levels

RH/%	平均孔径/nm	表面孔隙率/%
35	12	0.5%
50	15	1.3%
85	18	2.2%

截留分子量是用被截留物质的分子量来描述膜孔径大小的一种方式,本研究以不同分子量葡聚糖作为基膜截留性能评价的标准物质。图2为不同湿度环境制备基膜的截留曲线,随着湿度增加,截留曲线向右移动,截留分子量相应增大。当环境湿度分别为35%、50%和90%时,所制备基膜的MWCO分别约为63 923 Da、94 248 Da、103 200 Da。进一步地,基于极限模型对截留曲线进行拟合,可推导出膜表面的平均孔径(D)及其孔径分布的几何标准差(σ)。如表2所示,随着湿度的提升,平均孔径由6.73 nm增加至9.91 nm,呈现增大趋势,与电镜法观察结果一致;同时 σ 值有所增加,孔径分布趋于变宽。以上结果说明,环境相对湿度可有效调控聚砜基膜的表面孔结构。

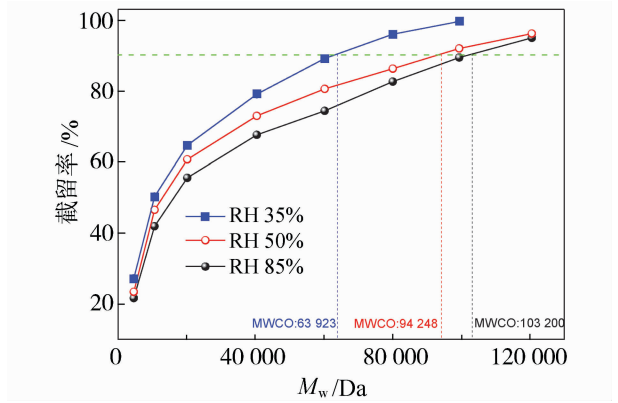


图2 不同环境湿度制备基膜截留曲线

Fig. 2 The rejection curves of support membranes prepared under different ambient humidity levels

表2 不同环境湿度制备基膜孔径参数

Table 2 Pore parameters of the support membranes prepared under different ambient humidity levels

RH/%	D /nm	σ
35	6.73	1.62
50	7.69	1.76
85	9.91	1.81

基膜的水传输能力是影响反渗透聚酰胺层形成过程的关键因素之一,通常通过纯水通量进行表征。如图3所示,当成膜环境相对湿度分别为35%、50%和85%时,所制备基膜的纯水通量平均值分别为1 141 L/(m²·h)、1 406 L/(m²·h)和1 959 L/(m²·h)。随着成膜环境湿度的升高,基膜水通量呈现上升趋势。这可能是由于高湿度条件下所形成的孔隙率更高、孔径更大的孔道结构,增强了膜的水渗透性能。

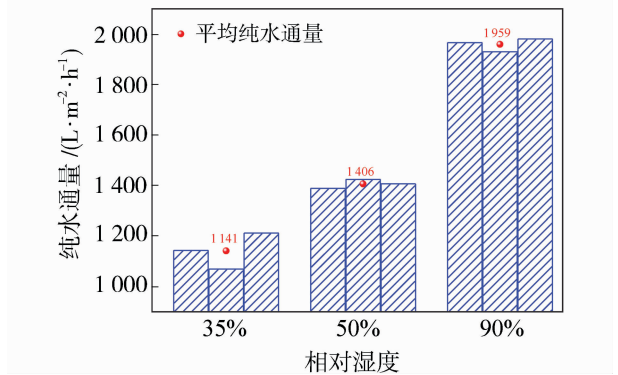


图3 不同环境湿度制备基膜的纯水通量

Fig. 3 Pure water flux of the support membranes prepared under different ambient humidity levels

2.2 凝固浴组成对基膜性能影响

凝固浴是影响非溶剂致相分离过程的重要因素,进一步考察凝固浴组成对膜结构的调控机制。采用16%(质量分数,下同)DMF和25%DMF水溶液作为凝固浴制备聚砜基膜,结合SEM及Image J软件定量分析,所得表面平均孔径依次为16 nm和18 nm,对应的表面孔隙率分别为1.4%、2.5%。由SEM(图4)可知,随着凝固浴中溶剂含量的增加,基膜表面开孔数量增多、孔径增大,同时断面孔结构由指状孔结构逐渐向海绵状孔结构转变。这可能是由于凝固浴中溶剂DMF含量增加,降低了溶剂与非溶剂交换速率,从而延缓了相分离速率,抑制了瞬时相引发的指状孔形成;同时凝固浴中的溶剂降低了膜表层聚合物的局部浓度,从而抑制了致密皮层的形成,导致表面孔隙率相应提高^[9]。

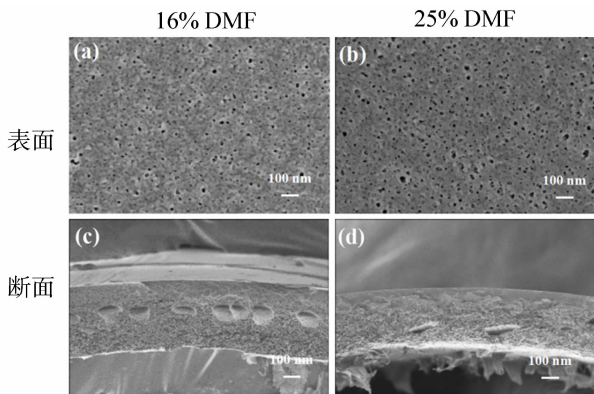


图 4 不同凝固浴组成制备聚砜基膜的表面及断面形貌
Fig. 4 Surface and cross-sectional morphologies of polysulfone support membranes prepared with different coagulation bath compositions

为进一步表征膜孔结构的变化,对不同凝固浴组成制备的基膜的截留分子量进行测试。图 5 为聚砜基膜对不同分子量葡聚糖的截留曲线。结果表明,随着葡聚糖分子量的增加,基膜的截留率均呈上升趋势。当截留率达到 90% 时,16% DMF 和 25% DMF 凝固浴所对应膜的截留分子量分别为 92 369 Da 和 137 246 Da,凝固浴中溶剂含量越高,基膜 MWCO 越大。根据极限模型计算,16% DMF 和 25% DMF 凝固浴所制膜的表面平均孔径分别为 6.3 nm 和 8.6 nm,对应的孔径几何标准差(σ)分别为 1.68 和 1.82,孔径增大的同时均匀性略有下降。

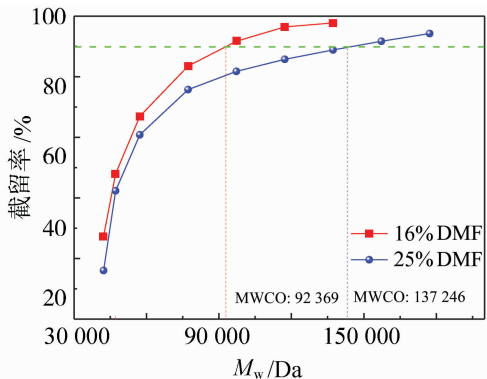


图 5 不同凝固浴组成制备基膜的截留曲线
Fig. 5 The rejection curves of the support membranes prepared with different coagulation bath compositions

图 6 为不同凝固浴组成对聚砜基膜纯水通量的影响。凝固浴组成为 16% DMF 和 25% DMF 对应的纯水通量均值分别为 1 323 L/(m² · h) 和 732 L/(m² · h)。与基准条件对比,随着凝固浴中

溶剂含量增加,纯水通量呈现先增加后降低的趋势。在 16% DMF 条件下,通量达到最大值;而当 DMF 浓度进一步提升至 25% 时,尽管表面孔径继续增大,但过缓的相分离速率可能导致内部孔结构致密化,限制了水分子的渗透通道,造成通量大幅降低^[10]。

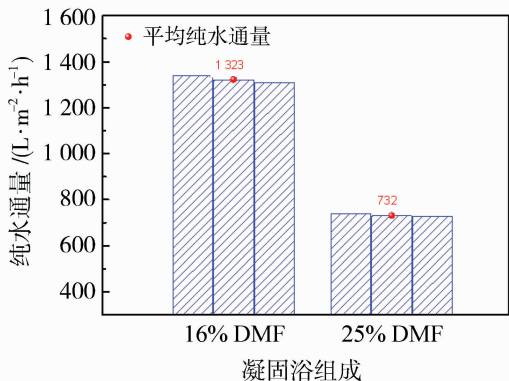


图 6 不同凝固浴组成制备聚砜基膜的纯水通量
Fig. 6 Pure water flux of polysulfone support membranes prepared with different coagulation bath compositions

2.3 凝固浴温度对基膜性能影响

图 7 为不同凝固浴温度下制备聚砜基膜的表面与断面形貌。随着凝固浴温度的升高,基膜表面孔径由 20 nm 增至 30 nm,表面孔隙率从 2.9% 提升至 6.4%,表明提高凝固浴温度可有效增强基膜表面的开孔程度。同时,断面孔尺寸随温度升高而增大,且指状孔结构呈现增多趋势。这一现象可归因于凝固浴温度升高加快了铸膜液中溶剂与凝固浴中非溶剂之间的双向扩散速率,从而促进了相分离过程,有利于大孔及指状孔结构的形成^[11]。

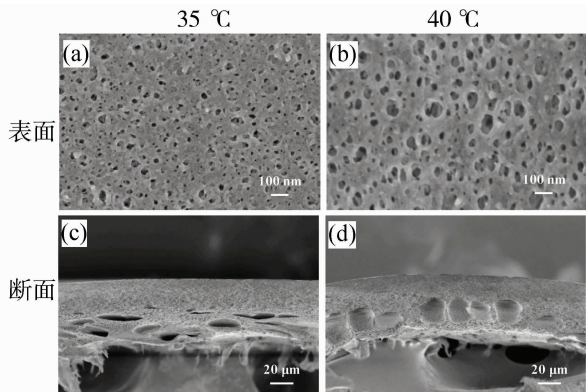


图 7 不同凝固浴温度制备聚砜基膜的表面及断面形貌
Fig. 7 Surface and cross-sectional morphologies of polysulfone support membranes prepared at different coagulation bath temperatures

图8为不同凝固浴温度制备聚砜基膜的截留曲线,凝固浴温度分别为35℃、40℃时,所制得基膜的截留分子量依次为244 103 Da和312 492 Da,随着凝固浴温度升高,膜的截留分子量显著增大。基于极限模型计算得到基膜表面的平均孔径分别为9.3 nm和11.4 nm,与凝固浴温度呈正相关的增长趋势,该结果与SEM得到的表面孔径变化趋势一致。 σ 值随凝固浴温度升高略有增大(从35℃的1.64增大到40℃的1.86)。

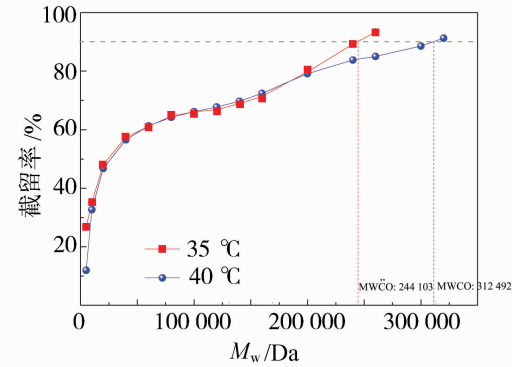


图8 不同凝固浴温度基膜截留曲线

Fig. 8 The retention curve of support membranes prepared at different coagulation bath temperatures

图9展示了凝固浴温度对聚砜基膜纯水通量的影响。当凝固浴温度为35℃和40℃时,制备得到的基膜纯水通量平均值分别为1 989 L/(m²·h)和2 587 L/(m²·h)。随着凝固浴温度的升高,聚砜基膜的纯水通量呈增大趋势。凝固浴温度升高,孔径增大,从而显著提升了基膜的纯水渗透性能。

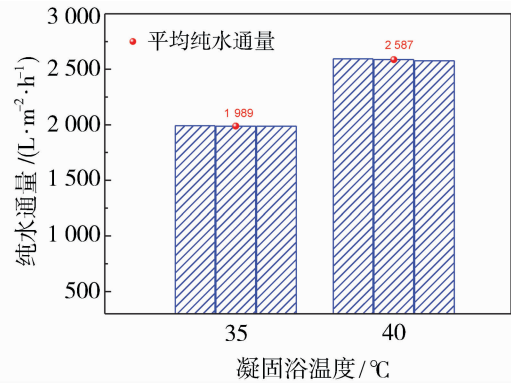


图9 不同凝固浴温度制备聚砜基膜的纯水通量

Fig. 9 Pure water flux of polysulfone support membranes prepared at different coagulation bath temperatures

2.4 添加剂水对基膜性能影响

在聚砜铸膜液中,添加剂是调节溶液热力学稳定性与相分离过程的重要因素。水作为非溶剂添加

剂,可通过调节聚合物-溶剂-非溶剂三元体系的相行为,影响成膜过程与最终结构^[12]。本研究通过向聚砜铸膜液中加入不同含量的水,考察其对聚砜基膜形貌、孔结构及性能的影响。图10为PSf/DMF/水三元相图示意图,相图内实线为双节线,双节线左侧均为均相区,此区域内溶液各组分互溶,处于热力学稳定态,不发生相分离。铸膜液中水添加量分别为0.1%、0.5%、0.75%和1.0%(均为质量分数)。随着非溶剂添加量的增加,体系组成更靠近双节线,但仍处于比较稳定的状态。增加的非溶剂添加剂,在相分离过程中加速了液-液分相速率,更快进入非稳定区。表3为不同水添加量对应的铸膜液黏度,随着水的加入,铸膜液黏度呈现轻微上升趋势。

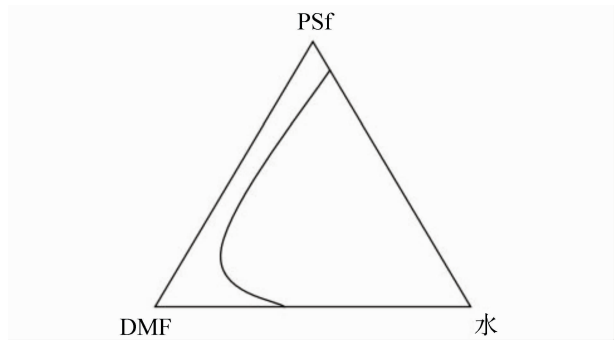


图10 PSf/DMF/水三元相图示意图

Fig. 10 Schematic phase diagram of the PSf/DMF/water ternary system

表3 不同水添加量料液的黏度

Table 3 Viscosity of casting solutions with different water contents

水添加量/%	铸膜液黏度/(mPa·s)
0.1	309
0.5	323
0.75	325
1.0	333

图11为铸膜液中添加不同含量水制备聚砜基膜的表面及断面形貌。从表面形貌可以看出,随着水含量的增加,膜表面的孔隙数量增多,孔径逐渐增大,逐渐形成密集的多孔表面结构。由表4可知,当水质量分数从0.1%增至1.0%时,平均孔径由13 nm增大至19 nm,表面孔隙率则由0.5%提升至2.3%。而断面指状结构则随着水含量的增加逐渐减少,当铸膜液中水质量分数为1.0%时,断面完全演变为海绵状孔结构。

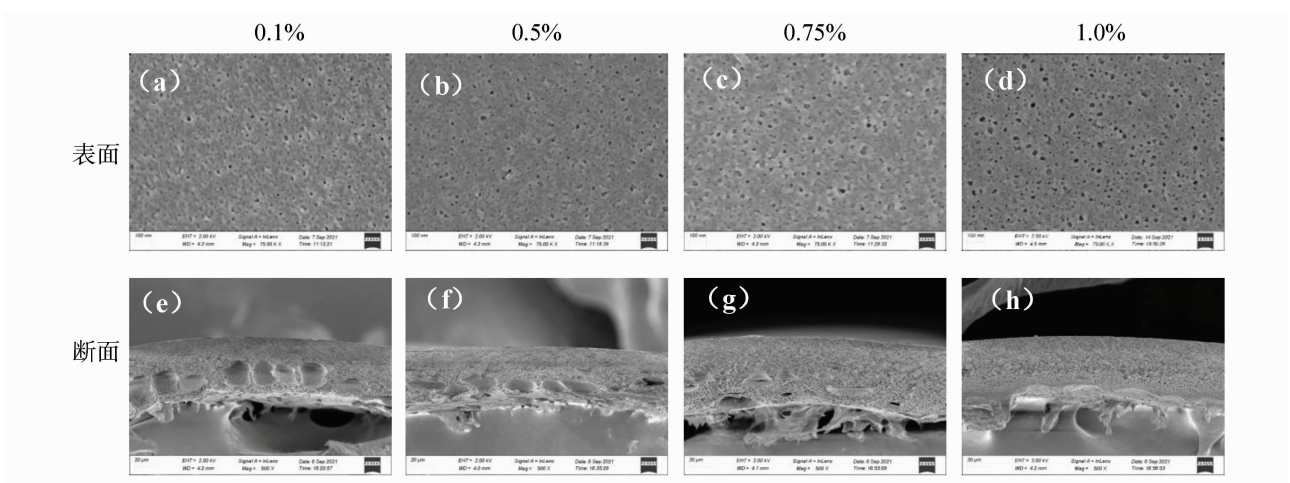


图 11 铸膜液中添加不同含量水制备聚砜基膜的表面及断面形貌

Fig. 11 Surface and cross-sectional morphologies of polysulfone support membranes prepared from casting solutions with different H₂O contents

表 4 铸膜液中添加不同含水量制备基膜的表面孔参数

Table 4 Surface pore parameters of support membranes prepared from casting solutions with different H₂O contents

水添加量/%	平均孔径/nm	孔隙率/%
0.1	13	0.5
0.5	13	0.9
0.75	15	1.4
1.0	19	2.3

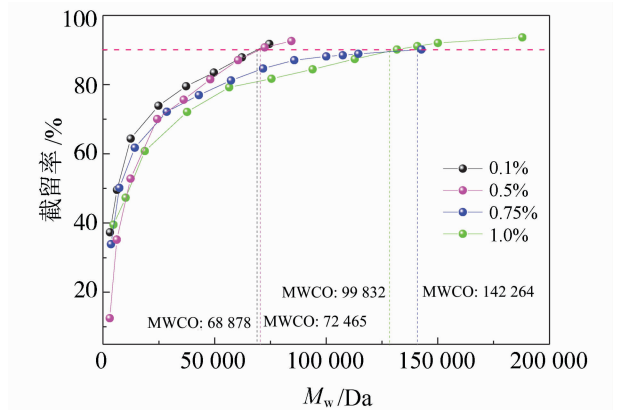


图 12 铸膜液中添加不同含量水制备基膜的截留曲线

Fig. 12 The rejection curves of support membranes prepared from casting solutions with different H₂O contents

从图 12 和表 5 可以看出,当铸膜液中水添加量分别为 0.1%、0.5%、0.75%和 1.0%时,对应的截留分子量依次为 68 878 Da、72 465 Da、99 832 Da 和 142 264 Da,计算得到的平均孔径分别为 6.82 nm、7.12 nm、8.02 nm 和 10.32 nm。随着水含量

增加,孔径增大,该趋势与电镜观察结果一致。同时, σ 值也呈现增大趋势,说明孔径分布变宽,孔结构趋于不均匀。这一现象可归因于水作为非溶剂添加剂,在相分离过程中加速了液-液分相速率,导致成膜过程中聚合物富相与贫相的界面张力变化,从而影响了最终膜的孔结构形貌与均一性^[13]。

表 5 铸膜液中添加不同含量水制备基膜的孔径参数

Table 5 Pore parameters of support membranes prepared from casting solutions with different H₂O contents

水添加量/%	D/nm	σ
0.1	6.82	1.63
0.5	7.12	1.64
0.75	8.02	1.78
1.0	10.32	1.80

图 13 为添加不同质量分数水(0.1%、0.5%、0.75%和 1.0%)对聚砜基膜纯水通量的影响。随着水含量的增加,基膜的纯水通量呈现显著上升趋势。当水质量分数为 0.1%时,平均纯水通量为 1 281 L/(m²·h),随着水质量分数增至 1.0%,通量提升至 2 113 L/(m²·h),提高了约 65%。非溶剂水的引入有效促进了相分离过程中的液-液分层,增强了膜表面孔隙的形成与连通性,显著提高其渗透性能。

2.5 不同孔结构基膜对反渗透复合膜影响

2.5.1 制备的反渗透复合膜的结构

为验证间苯二胺(MPD)与均苯三甲酰氯(TMC)在基膜表面成功发生界面聚合并形成典型

的聚酰胺皮层,采用 ATR-FTIR 进行表征。如图 14 所示,基膜与所制备的 RO 复合膜的红外谱图中,在 $1\,660\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 处出现了芳香族聚酰胺的特征吸收峰,并分别归属于酰胺 I 带中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动和酰胺 II 带中 $\text{N}-\text{H}$ 的面内弯曲振动^[14]。上述结果明确表明,通过界面聚合反应,聚酰胺选择性皮层已成功构筑于基膜表面。

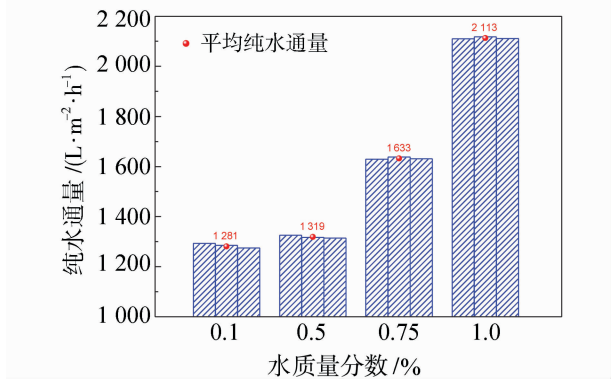


图 13 铸膜液中添加不同含量水的聚砜基膜的纯水通量
Fig. 13 Pure water flux of polysulfone support membranes with different H₂O contents in casting solution

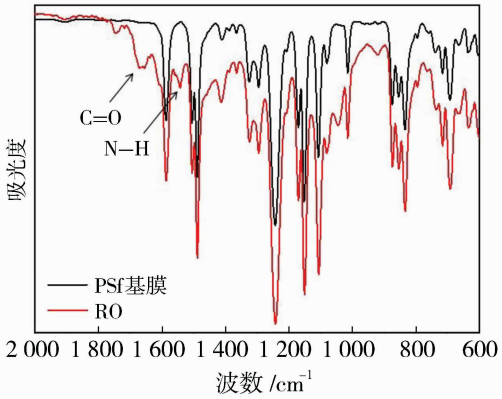


图 14 基膜和反渗透复合膜的红外谱图
Fig. 14 The FTIR spectra of the support membrane and the composite reverse osmosis composite membrane

图 15 展示了所制备反渗透复合膜的形貌特征。SEM 图像显示复合膜表面呈现典型的结节状结构,其粒径分布较为均一,同时呈现出少量的褶皱状结构。断面 SEM 显示聚酰胺层典型的脊-谷结构,聚酰胺层的表观厚度为 $149\sim 326\text{ nm}$,结构相对致密,这种较厚的脊-谷结构的脱盐层具有更高的

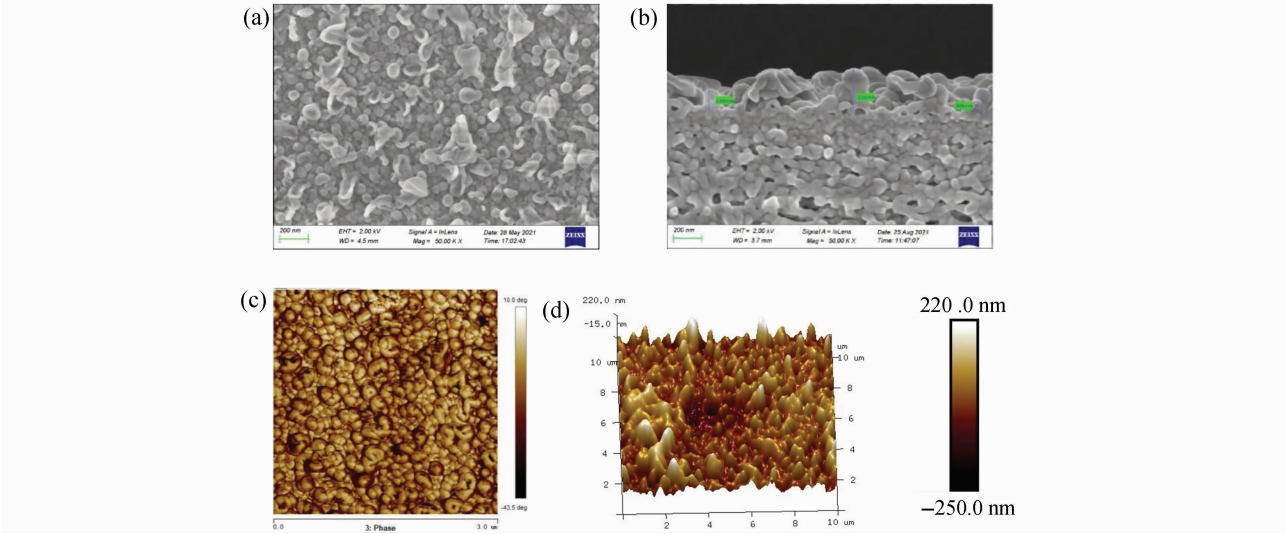


图 15 反渗透复合膜表面(a)和断面(b)的 SEM 图像及表面 AFM 图像[(c)、(d)]
Fig. 15 Surface (a) and cross-sectional (b) SEM images, and surface AFM images [(c),(d)] of the reverse osmosis composite membrane

膜有效面积和致密性。AFM 图像中观察到纳米尺度的峰谷起伏,测量显示,均方根粗糙度为 52.3 nm ,这与界面聚合过程中形成的聚酰胺三维交联网络特征高度一致^[15]。反映出膜表面具有较高的比表面积和良好的微观结构均匀性,表明已形成致密且连续的聚酰胺分离层。

2.5.2 反渗透复合膜性能

表 6 和图 16 列出了不同 PSf 基膜的结构性能参数及其所制备复合反渗透膜的分离性能。从表 6 可以看出,膜片通量与基膜的表面孔隙率和截留分子量呈明显正相关趋势。具体而言,当表面孔隙率由 1.4% (PSf-RH35%-16%DMF-25℃) 提升至

2.5%(PSf-RH35%-25%DMF-25℃)时,其截留分子量由 92 369 Da 增至 137 246 Da,膜通量相应地从 53.69 L/(m²·h)提高至 56.98 L/(m²·h)。在 PSf-RH35%-纯水-40℃条件下制备的基膜,表面孔隙率达到 6.4%,截留分子量显著提升至 312 492 Da,所制复合膜的通量高达 65.66 L/(m²·h),明显优于基准条件的膜片性能[52.89 L/(m²·h)]。此外,以水作为添加剂,随着水质分数从0.1%增至1.0%时,表面孔隙率由0.5%上升至2.3%,膜片通量相应从53.20 L/(m²·h)增至60.16 L/(m²·h),这一通量提升主要归因于基膜结构的优化:更高的表面孔隙率和更大的截留分子量表明支撑层表面具有更多的有效孔隙,显著降低了水分子在穿过复合膜支撑层时的传输阻力,从而有效提升了水通道效率与整体通量。对比基准条件,铸膜液添加1.0%水,反渗透膜的通量提升13.7%,PSf-RH35%-纯水-40℃条件的反渗透膜通量提升24.1%,两种基膜都表现出较高的表面孔隙率,通量提升主要归因于足够的且持续的水相供给,促进了聚酰胺形貌和结构生长,有效过水面积增加,最终调控复合膜的通量。而高孔隙率的基膜能够为聚酰胺层提供更多的有效渗透位点,扩大水在聚酰胺层内的有效传质面积,降低水跨膜传输阻力,最终显著提升反渗透复合膜的纯水通量,在低压、低能耗类的产品方面具有重要的应用价值。在脱盐性能方面,当基膜孔径增大至30 nm、孔隙率达6.4%(对应PSf-RH35%-纯水-40℃)时,脱盐率降低至

99.3%,这可能由于基膜表面不均匀的大孔会导致水相溶液更多地渗入支撑膜孔内,界面聚合时聚酰胺更多地膜孔内形成,从而造成表面聚酰胺选择层变薄甚至不连续,最终导致脱盐率下降。而其余数据表明,基膜的孔径与孔隙率在一定程度上增大并不会导致复合膜脱盐率的显著下降,脱盐率均稳定在99.6%以上,波动范围较小。由此可知,膜片通量主要受表面孔隙率、截留分子量等表面孔参数影响,而脱盐率则受表面不均匀大孔影响。通过调控成膜环境湿度、凝固浴组成、温度及水添加剂比例,可在不显著牺牲脱盐性能的前提下实现通量的优化。

基膜性能并非直接影响反渗透性能,而是通过调控聚酰胺层的均匀性、致密性与有效厚度,间接影响最终膜的水通量与脱盐选择性。基膜的孔结构直接决定了界面聚合过程中水相单体的吸附、扩散与停留行为,进而调控聚酰胺分离层的生长均匀性与厚度分布。较大的表面孔径可能会导致聚酰胺在孔内过度生长,低的毛细作用力导致水相供给不足,聚酰胺结构发育差,形貌较小,造成聚酰胺层局部过薄、缺陷增多,导致脱盐率下降。基膜过于致密会限制单体扩散,较低的表面孔隙率会导致没有足够的聚酰胺生长位点,聚酰胺层结构不连续,脱盐层结构不完整。作为反渗透复合膜的基膜孔结构,要求具有高表面孔隙率、孔径适中且具较好连通性。基膜的孔结构与渗透特性是调控聚酰胺层形貌与厚度均匀性的关键,进而实现膜通量与脱盐性能的协同平衡。

表 6 不同 PSf 基膜孔结构参数和纯水通量
Table 6 Pore structure parameters and pure water flux of different PSf support membranes

聚砜基膜编号	电镜法平均 孔径/nm	表面孔隙 率/%	PMI 法平均 孔径/nm	截留分子 量/Da	D/nm	σ	平均纯水通量/ (L·m ⁻² ·h ⁻¹)
PSf-RH35%-纯水-25℃(基准条件)	12	0.5	182±27	63 923	6.73	1.62	1 141
PSf-RH50%-纯水-25℃	15	1.3	191±30	94 248	7.69	1.76	1 406
PSf-RH85%-纯水-25℃	18	2.2	215±28	103 200	9.91	1.81	1 959
PSf-RH35%-16%DMF-25℃	16	1.4	184±20	92 369	6.3	1.68	1 323
PSf-RH35%-25%DMF-25℃	18	2.5	161±17	137 246	8.6	1.82	732
PSf-RH35%-纯水-35℃	20	2.9	216±22	244 103	9.3	1.64	1 989
PSf-RH35%-纯水-40℃	30	6.4	260±44	312 492	11.4	1.86	2 587
0.1%H ₂ O	13	0.5	183±21	68 878	6.82	1.63	1 281
0.5%H ₂ O	13	0.9	187±25	72 465	7.12	1.64	1 319
0.75%H ₂ O	15	1.4	202±15	99 832	8.02	1.78	1 633
1.0%H ₂ O	19	2.3	218±28	142 264	10.32	1.80	2 113

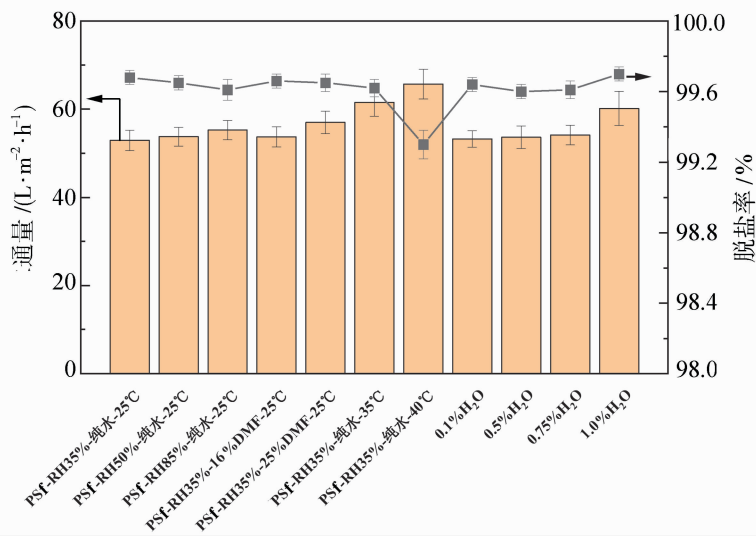


图 16 不同 PSf 基膜制备的反渗透复合膜的分离性能对比

Fig. 16 Comparison of separation performance of the reverse osmosis composite membranes prepared from different PSf support membranes

2.5.3 反渗透复合膜耐压性能

图 17 为使用不同孔径及性能参数基膜所制备的反渗透膜在耐压运行过程中通量与脱盐率的变化。在 20 h 的连续加压过程中,三种膜片表现出不同的性能变化趋势,其中,以基准条件基膜制备的反渗透膜初始通量相对较低,随着运行时间的延长,膜片通量呈现出降低趋势,在 20 h 内通量衰减 20%,脱盐率整体波动较小,表现出良好的稳定性。相比之下,采用 PSf-RH35%-纯水-40℃基膜制备的反渗透膜虽初始通量高,但其耐压性能明显较差。在加压前 8 h 通量衰减 17%,表明该膜在高压环境下易发生结构松弛或孔道堵塞,导致水传输阻力显著增大,而后通量呈现出增加趋势,与此同时,脱盐率

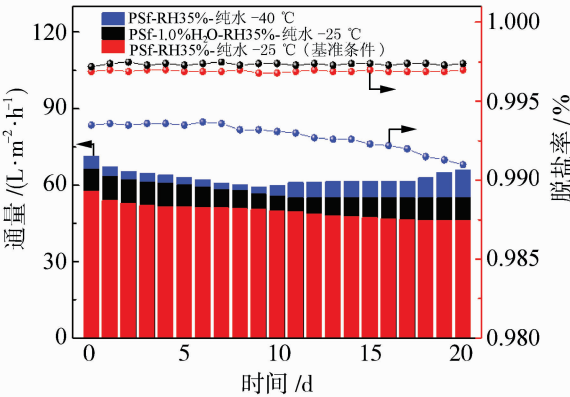


图 17 反渗透复合膜性能随耐压时间的变化趋势

Fig. 17 Trend of reverse osmosis composite membrane performance over time under pressure resistance

呈现出下降趋势,这一现象可能是由于高压下聚酰胺脱盐层产生微裂纹或局部剥离,导致选择性屏障受损,从而削弱了离子截留能力。此外,以添加 1.0%水改性基膜制备的反渗透膜(PSf-1.0%水-RH35%-纯水-25℃),在 20 h 运行中通量衰减率为 16.9%,略优于基准膜,且脱盐率保持高度稳定,说明适量水分子的引入可在一定程度上优化基膜孔结构均匀性,进而提升复合膜的整体耐压性能。综上所述,孔径过大或结构不均的基膜易导致复合膜在高压下发生结构破坏,从而加速通量衰减并降低脱盐性能。

3 结论

本研究系统考察了聚砜基膜制备过程中环境湿度、凝固浴组成与温度,以及铸膜液中非溶剂添加剂等关键工艺参数对其微观结构的调控作用,并进一步揭示了基膜结构与聚酰胺复合膜分离性能及耐压稳定性之间的构效关系。结果表明,适度提升环境湿度、增加凝固浴中溶剂比例与温度、在铸膜液中引入适量非溶剂水,可有效增大基膜表面孔径并提高孔隙率,从而显著增强复合膜的水通量。然而,基膜中不均匀的大孔结构会降低高压条件下结构的稳定性,导致耐压性能下降。当铸膜液中水添加量为 1.0%时,所制备的复合膜展现出最优的综合性能:初始通量为 60.16 L/(m²·h),脱盐率为 99.7%。在 5.86 MPa 压力下连续运行 20 h 后,通量衰减率

最低,仅为 16.9%,且脱盐率具有良好的稳定性。该结果证实,通过精准调控基膜成膜条件,可在提升通量的同时兼顾分离选择性与长期运行稳定性,为高性能反渗透膜的设计与可控制备提供了重要实验依据。

参考文献:

- [1] Ahmed M A, Mahmoud S A, Mohamed A A. Nanomaterials-modified reverse osmosis membranes: A comprehensive review [J]. Rsc Advances, 2024, 14 (27):18879-18906.
- [2] Zhang Q, Zhou R, Peng X, *et al.* Development of support layers and their impact on the performance of thin film composite membranes (TFC) for water treatment[J]. Polymers, 2023, 15(15):3290-3322.
- [3] Peng L E, Yao Z, Yang Z, *et al.* Dissecting the role of substrate on the morphology and separation properties of thin film composite polyamide membranes: Seeing is believing[J]. Environ Sci Technol, 2020, 54 (11): 6978-6986.
- [4] Liu F, Wang L, Li D, *et al.* A review: The effect of the microporous support during interfacial polymerization on the morphology and performances of a thin film composite membrane for liquid purification[J]. RSC Adv, 2019, 9(61):35417-35428.
- [5] Li X, Li Q, Fang W, *et al.* Effect of the support on the characteristics and permselectivity of thin film composite membranes[J]. J Membr Sci, 2019, 580:12-23.
- [6] Belazzougui R E, Mimoune S, Benaboura A. Polysulfone based membranes for removal of polysaccharides from aqueous solutions by means of ultrafiltration process[J]. Chem Eng Trans, 2023, 23 (99):379-384.
- [7] Ren J, Li Z, Wong F S. A new method for the

prediction of pore size distribution and MWCO of ultrafiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2006, 279 (2):558-569.

- [8] Esposito C, Parimalanathan S K, Rednikov A, *et al.* On the impact of ambient humidity and evaporation on demixing of binary mixtures[J]. Langmuir, 2023, 39 (29):9980-9989.
- [9] Abed I A, Hussein B I. Effects of preparation conditions on performance of PES; PEG flat sheet membrane for MG dye separation[J]. J Eng, 2024, 30 (12):189-205.
- [10] Guillen G R, Pan Y, Li M, *et al.* Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(7):3798-3817.
- [11] Lau W H, Guiver M D, Matsuura T. Phase separation in carboxylated polysulfone/solvent/water systems [J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42(12):3215-3221.
- [12] Khorshidi B, Thundat T, Fleck B A, *et al.* Thin film composite polyamide membranes: Parametric study on the influence of synthesis conditions [J]. RSC Advances, 2015, 5:54985-54997.
- [13] Zakharova N V, Lebedeva G K, Saprykina N N, *et al.* Influence of the type of precipitant on the structure of phase-inversion polyamido-imide membranes [J]. Chinese J Polym Sci, 2025, 43:120-131.
- [14] Ettori A, Gaudichet-Maurin E, Schrotter J C, *et al.* Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite[J]. J Membr Sci, 2011, 375(1/2):220-230.
- [15] Song X, Gan B, Yang Z, *et al.* Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes [J]. J Membr Sci, 2019, 582:342-349.

Study on substrate layer modification and its effects on the performance of reverse osmosis composite membranes

KUANG Wu, HAN Hongrui, YI Gang, SU Zhipeng, LI wei, LU Yanbin

(Beijing OriginWater Membrane Technology Co., Ltd., Beijing 101407, China)

Abstract: The separation efficiency and pressure resistance of reverse osmosis composite membranes strongly depend on the microporous structure of the polysulfone support membrane, yet the precise control

(下转第 64 页)

Green solvent preparation of ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane and its preferential alcohol permeation performance

LI Zhang'an^{1,2}, WANG Fengkai^{1,2}, SHEN Mengxin^{1,2},
LI Jie^{1,2}, WANG Naixin^{1,2}, AN Quanfu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS) exhibits excellent membrane-forming properties and hydrophobic characteristics, making it an ideal material for the separation layer in alcohol-preferential pervaporation membranes. However, traditional PDMS membrane preparation processes often rely on organic solvents such as *n*-heptane for dissolution, which contradicts the principles of green chemistry. This study aims to develop a facile and green solvent approach for the preparation of PDMS composite membranes. The preparation process achieves a green and environmentally friendly membrane-forming process through a stepwise spin-coating technique using PDMS-crosslinking agent. To further enhance the separation performance of the membrane, porous metal-organic framework particles (ZIF-8) were introduced into the crosslinking agent to prepare a ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane, which was then applied to the alcohol-preferential pervaporation separation process. Experimental results showed that at 60 °C, the mixed matrix membrane exhibited excellent separation performance for a 5% ethanol/water mixture, with a permeation flux of 3.3 kg/(m² · h) and a separation factor of 9.5. Furthermore, the membrane demonstrated excellent stability during continuous testing for 96 hours. This study provides a new path for the green preparation of PDMS mixed matrix membranes and strong support for the sustainable development of pervaporation membrane separation technology.

Key words: preferential alcohol-permeable membrane; PDMS; green solvent; ZIF-8; pervaporation membrane

(上接第 52 页)

mechanism of fabrication parameters on pore structure remains unclear. In this study, polysulfone support membranes were prepared via the non solvent induced phase separation method. The effects of ambient humidity, coagulation bath composition and temperature, and non solvent additive in the casting solution on the pore structure were systematically investigated, followed by the preparation of polyamide composite membranes via interfacial polymerization. The results showed that when the water content in the casting solution was 1.0%, the composite membrane achieved a flux of 60.16 L/(m² · h) and a salt rejection of 99.7% when tested with 2 000 mg/L NaCl solution under 1.55 MPa. After 20 h of continuous operation at 5.86 MPa, the flux decline was only 16.9%, while the salt rejection remained stable. This study demonstrates that precise regulation of support membrane formation conditions can balance permeability and pressure resistance, providing a new route for designing high flux and high stability reverse osmosis membranes.

Key words: support layer; pore structure; porosity; polyamide; composite membrane