

介孔纳米二氧化硅改性纳滤膜的研究

于小淇¹, 王小娟^{1*}, 宋越¹, 王新艳², 张伟政², 高学理¹

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;

2. 山东招金膜天股份有限公司, 招远 265400)

摘要: 为提升聚酰胺纳滤(NF)膜的渗透选择性和抗污染能力,以介孔二氧化硅纳米颗粒(MSN)作为水相添加剂,采用哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)作为反应单体,通过界面聚合反应制备了NF膜,系统研究了MSN对PIP向有机相扩散速率、NF膜的微观形貌以及理化性质的影响。结果表明,MSN的引入抑制了PIP的扩散速率,诱导形成了更薄的分离层,同时显著增强了NF膜表面的亲水性、粗糙程度与荷电性。其中,NF-0.010膜具有优异的渗透性、离子选择性及抗污染性能,其水通量较NF-0膜提高了61.37%,对硫酸钠截留率维持在98%以上,对 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的分离因子提升至116.86,且对牛血清白蛋白的抗污染性能有所增强,充分验证了MSN对NF膜综合性能的有效提升。

关键词: 界面聚合; 纳滤膜; 介孔二氧化硅纳米颗粒; 分离性能; 抗污染性能

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0065-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.007

纳滤(NF)技术能在较低能耗下有效截留小分子有机物,并实现对不同价态无机盐离子的选择性分离,已成为水处理技术领域的研究热点之一^[1]。目前,利用哌嗪(PIP)与均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合(IP)反应制备的聚酰胺膜,因反应条件温和、化学稳定性好且易于规模化生产,已成为商业NF膜的主流产品^[2-4]。然而,传统NF膜在实际运行过程中常受限于抗污染能力弱等问题,严重限制了其在实际应用中的稳定运行与经济性^[5]。因此,开发兼具高渗透选择性及抗污染性能的NF膜,对推动膜分离技术的可持续发展具有重要意义^[6]。

聚酰胺分离层的微观结构与理化性质是决定NF膜渗透性和选择性的关键^[2,7]。目前,研究人员已采取纳米材料掺杂^[5,7-9]、表面功能化修饰^[10-11]等

多种改性策略,旨在精准调控分离层结构与表面特性,进而优化膜的性能。其中,亲水性纳米粒子掺杂策略操作简便且经济高效,已得到广泛应用^[3,12]。亲水性纳米粒子凭借高比表面积和丰富的表面官能团,通过调控微观结构、增强表面相互作用及干扰界面聚合动力学等机制影响界面聚合反应过程。例如,Lu等^[7]采用原位IP技术,将氮化硼纳米片引入水相溶液,有效调控了分离层的结构,使得厚度减小至39.53 nm;此外,改性膜在渗透性提升103.64%的同时,仍保持了95.05%的硫酸钠(Na_2SO_4)截留率,且通量恢复率达87%,实现了渗透性与抗污染性能的协同提升。类似的,Sun等^[13]通过引入单宁酸功能化的MXene纳米片调控分离层表面理化性质,并构建额外水传输通道,使得改性膜在保持

收稿日期: 2026-01-22; 修改稿收到日期: 2026-03-23

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2023CXGC010902); 中国工程科技发展战路山东研究院咨询研究项目(202402SDZD02); 泰山产业领军人才工程项目(tscx202408154)

第一作者简介: 于小淇(2001-),女,山东临沂人,硕士研究生,研究方向为膜分离。*通讯作者,E-mail: safiya0524@163.com

引用本文: 于小淇,王小娟,宋越,等.介孔纳米二氧化硅改性纳滤膜的研究[J].膜科学与技术,2026,46(3):65-77,99.

Citation: Yu X Q, Wang X J, Song Y, et al. Study on nanofiltration membranes modified by mesoporous silica nanoparticles[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 65-77, 99.

96.6%的硫酸镁(MgSO_4)截留率的同时,渗透性提升了 80.43%,达 $16.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ($1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa}$);此外,得益于表面亲水性及负电性的协同优化,改性膜的通量恢复率提高至 89.8%,通量衰减率降低至 28.6%。Bai 等^[14]将纤维素纳米晶体引入水相溶液中,有效增强了膜表面润湿性、负电性及交联度;改性膜在渗透性提升 60%的同时,保持 98.70%的 Na_2SO_4 截留率和 98.80%的 MgSO_4 截留率;并且,在以腐殖酸为进料液的抗污染实验中,其通量恢复率提升至 95.9%,展现出卓越的抗污染性能。上述研究表明,亲水性纳米粒子的添加可有效改善膜的性能。

二氧化硅纳米颗粒(SiO_2)兼具成本低、毒性低、合成简便及工艺成熟等优势,被视作极具应用潜力的纳米填料^[15-20]。其中,介孔二氧化硅纳米颗粒(MSN)具有高度有序的介孔结构、较高的比表面积及表面丰富的亲水性硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$),能够有效增强材料的水合能力,在亲水改性领域展现出卓越的应用潜力。本研究以聚砜(PSf)超滤膜为基膜,PIP 和 TMC 作为反应单体,采用 MSN 作为水相添加剂,通过 IP 反应制备 NF 膜。系统分析了 MSN 对 PIP 扩散速率的调控机制,并结合扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)、水接触角(WCA)及固体表面 Zeta 电位等多种表征手段,深入探究了 MSN 添加量对分离层微观形貌、理化性质及 NF 膜性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 材料

主要试剂:无水乙醇、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、甲醛、正硅酸四乙酯(TEOS)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、聚乙二醇(PEG, $M_w = 400 \text{ g/mol}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、牛血清白蛋白(BSA, $M_w = 67\,000 \text{ g/mol}$)、磷酸三钠(Na_3PO_4)、正己烷、硫酸钠(Na_2SO_4)及氯化钠(NaCl)均购自国药集团化学试剂有限公司;3-氨基苯酚(AP)购自上海麦克林生化有限公司;乙二胺(EDA)由四川西陇科学股份有限公司提供;哌嗪(PIP)、十二烷基硫酸钠(SDS)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;均苯三甲酰氯(TMC)购自梯希爱(TCI)化成工业发展有限公司。聚砜超滤膜($MWCO = 67\,000 \text{ Da}$)购自山东招金膜天股份有限公司^[21]。去离子水由 Milli-Q

系统提供。

主要仪器:扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, 日本日立仪器有限公司);透射电子显微镜(TEM, JEM-1200 EX, 日本电子株式会社);衰减全反射—傅里叶变换红外光谱(FTIR, Bruker Tensor 27, 德国布鲁克科技有限公司);X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Fisher-Nexsa, 美国赛默飞科技有限公司);比表面积和孔隙率分析仪(BET, NOVA 2200e, 美国康塔仪器公司);纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(ELS, Malvern Panalytical-Zetasizer Pro, 英国马尔文仪器有限公司);原子力显微镜(AFM, Veeco Nano-3D, 德国布鲁克科技有限公司);水接触角分析仪(WCA, Kruss DSA 100, 德国克吕士科学仪器有限公司);Zeta 电位分析仪(SurPASS 3, 奥地利安东帕有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-3600Plus, 日本岛津制作所);电导率仪(DDSJ-308F, 上海仪电科学仪器股份有限公司);离子色谱仪(ICS-90, 美国赛默飞科技有限公司);总有机碳分析仪(Multi N/C 3100, 德国耶拿分析仪器股份公司)。

1.2 MSN 的合成

本研究采用基于斯多比尔(Stöber)法的一锅法合成 MSN^[22]。具体步骤为:使用乙醇和去离子水(乙醇/水体积比为 4:1)作为溶剂, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [体积分数(φ) = 1.56%] 作为催化剂以提供碱性环境, EDA(φ = 0.226%) 作为交联剂。在反应瓶中依次加入上述试剂,并在 60 °C 下搅拌均匀,依次加入 AP [质量分数(ω) = 0.412%]、甲醛(φ = 0.9%) 和 TEOS(φ = 1.75%),持续搅拌 5 h。随后,用去离子水和乙醇交替洗涤去除杂质,干燥过夜。最后,经过 600 °C 煅烧 5 h 所得到白色粉末即为 MSN。

1.3 NF 膜的制备

本研究采用 IP 法制备 NF 膜,具体步骤如下:配制水相溶液 [$\omega(\text{PIP}) = 1\%$ 、 $\omega(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 1\%$ 、 $\omega(\text{SDS}) = 0.05\%$ 及不同浓度的 MSN] 和有机相溶液 [$\omega(\text{TMC}) = 0.2\%$]。将水相溶液匀速倾倒在 PSf 基膜表面,浸渍 5 min 后去除多余液体。随后,将有机相溶液匀速倒在膜表面,反应 1 min 以形成聚酰胺分离层。去除多余液体后,将膜置于 60 °C 烘箱中热处理 5 min,置于去离子水中储存。根据水相中 MSN 的添加质量分数(ω),相应地膜标记为 NF- ω ,即 NF-0、NF-0.005、NF-0.010、NF-0.015、NF-0.020 膜。

1.4 MSN 和 NF 膜的表征方法

MSN 的表征:采用 SEM 和 TEM 分析纳米粒子的微观形貌和尺寸;采用 FTIR 分析纳米粒子的化学组成;采用 BET 研究纳米粒子的孔径分布;采用 ELS 测量纳米粒子的表面 Zeta 电位。

NF 膜的表征:采用 SEM 及 AFM 分析膜的表面形貌、横截面形貌及表面粗糙度;采用 FTIR 和 XPS 分析膜的化学组成,并通过式(1)和式(2)^[23]计算交联度(DC);采用 WCA 分析仪和 Zeta 电位分析仪测定膜表面的亲水性和荷电性。

$$\frac{O}{N} = \frac{3A+4B}{3A+2B} \quad (1)$$

$$DC = \frac{A}{A+B} \times 100\% \quad (2)$$

式中: O 为氧元素的含量; N 为氮元素的含量; A 为聚酰胺的交联结构; B 为聚酰胺的线性结构。

1.5 NF 膜的分离性能测试

1.5.1 NF 膜的水通量和截留率

采用错流过滤膜性能评价装置测试膜的水通量和截留率。实验分别以 2 g/L Na_2SO_4 与 NaCl 作为进料溶液,膜室的有效面积为 12.56 cm^2 。测试前先将膜预压 1 h,随后在 0.5 MPa 下进行测试。计算如式(3)、式(4)所示^[24]:

$$F = \frac{V}{S \times \Delta t} \quad (3)$$

式中: F 为水通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为在 $\Delta t(\text{h})$ 时间内收集的水的体积, L ; S 为膜面积, m^2 。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (4)$$

式中: R 为盐截留率, %; C_p 和 C_f 分别为渗透液和进料液的盐浓度,使用电导率仪测量电导率代替浓度, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

1.5.2 NF 膜的分离选择性

采用单盐选择分离因子 $S(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 和离子选择分离因子 $S(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ 评估膜的分离选择性,二者均以截留率为基础计算,计算如式(5)、式(6)所示^[25]。

$$S(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1-R_{\text{NaCl}}}{1-R_{\text{Na}_2\text{SO}_4}} \quad (5)$$

$$S(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1-R_{\text{Cl}^-}}{1-R_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (6)$$

式中: $S(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 分别以 2 g/L Na_2SO_4 与 NaCl 溶液为进料溶液,通过式(5)计算得到; $S(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ 以混合盐(含 1 g/L Na_2SO_4 和 1 g/L

NaCl)为进料溶液,通过离子色谱测量进料液及渗透液中 Cl^- 浓度及 SO_4^{2-} 浓度经式(6)计算得到。

1.5.3 NF 膜的截留分子量

采用质量浓度 0.2 g/L 分子量分别为 200、400、600、800、1 000 g/mol 的中性有机溶剂 PEG 分析膜的截留分子量(MWCO)及孔径分布。NF 膜对 PEG 溶液的截留率如式(7)所示^[26],进料液和渗透液中的 PEG 浓度均通过总有机碳分析仪(TOC)测试得到。

$$R_{\text{PEG}} = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (7)$$

MWCO(Da)定义为截留率为 90%时所对应的 PEG 分子量。PEG 分子量与膜的斯托克斯半径 $r_s(\text{nm})$ 之间的函数关系如式(8)所示^[26]。

$$r_s = 16.73 \times 10^{-3} \times \text{MWCO}^{0.557} \quad (8)$$

平均孔径和几何标准偏差的计算如式(9)、式(10)所示,并且 NF 膜的孔径分布通过概率密度函数模拟得到,计算如式(11)所示^[26]。

$$\mu_p = r_s(R_{\text{PEG}} = 50\%) \quad (9)$$

$$\sigma_p = \frac{r_s(R_{\text{PEG}} = 84.13\%)}{r_s(R_{\text{PEG}} = 50\%)} = \frac{r_s(R_{\text{PEG}} = 84.13\%)}{\mu_p} \quad (10)$$

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p} \exp \left[-\frac{(\ln r_p - \ln \sigma_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (11)$$

式中: μ_p 为平均有效孔径, nm, 对应 NF 膜的 $R_{\text{PEG}} = 50\%$ 时的 r_s ; σ_p 为孔径的几何标准偏差, 对应于 R_{PEG} 分别为 84.13%和 50%时的 r_s 比值。

1.6 NF 膜的抗污性能测试

采用纯水和 1 g/L BSA 溶液进行循环过滤实验,以评估 NF 膜的抗污染性能。首先,过滤 60 min 的纯水,通量为 F_{w0} ;然后,过滤 60 min 的 BSA 溶液,通量为 F_p ;最后再用纯水对膜进行 60 min 的清洗,通量为 F_{w1} ,交替过滤 3 次。采用通量恢复率(R_{rec} , %)、通量保留率(R_{ret} , %)、总污垢率(R_t , %)、可逆污垢率(R_r , %)、不可逆污垢率(R_{ir} , %)评估膜的抗污染性能,相关公式如下^[15,24]:

$$R_{\text{rec}} = \frac{F_{w1}}{F_{w0}} \times 100\% \quad (12)$$

$$R_{\text{ret}} = \frac{F_p}{F_{w0}} \times 100\% \quad (13)$$

$$R_t = (1 - \frac{F_p}{F_{w0}}) \times 100\% \quad (14)$$

$$R_r = (\frac{F_{w1} - F_p}{F_{w0}}) \times 100\% \quad (15)$$

$$R_{\text{ir}} = R_t - R_r \quad (16)$$

2 结果与讨论

2.1 MSN 的结构与性质分析

SEM 和 TEM[图 1(a)、1(b)]显示,MSN 结构完整、表面粗糙、尺寸均匀且分散良好[粒径为 (87 ± 4) nm,多分散指数为 0.04]。FTIR[图 1(c)]显示, 460 cm^{-1} 、 804 cm^{-1} 、 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应于桥氧键(Si—O—Si)的弯曲振动峰、对称拉伸振动峰及不对称拉伸振动峰, 964 cm^{-1} 处对应于 Si—OH 的弯曲振动, $3\,400 \sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于羟

基(—OH)和少量水分的拉伸振动峰^[2]。氮气吸附/脱附等温线[图 1(d)、1(e)]为 Langmuir IV型,确认 MSN 为介孔材料,其比表面积为 $512.84\text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 2.321 nm 且分布集中。此外,Zeta 电位的测试结果[图 1(f)]显示,MSN 表面呈较高负电性(-20.65 mV),源于 Si—OH 去质子化产生的 Si—O^- ^[27]。

为系统评估本研究所合成 MSN 的结构特性,选取粒径相同的 MSN 进行形貌与比表面积对比,如图 2(a)~2(c)所示。与文献^[28][图 2(a)]相比,本

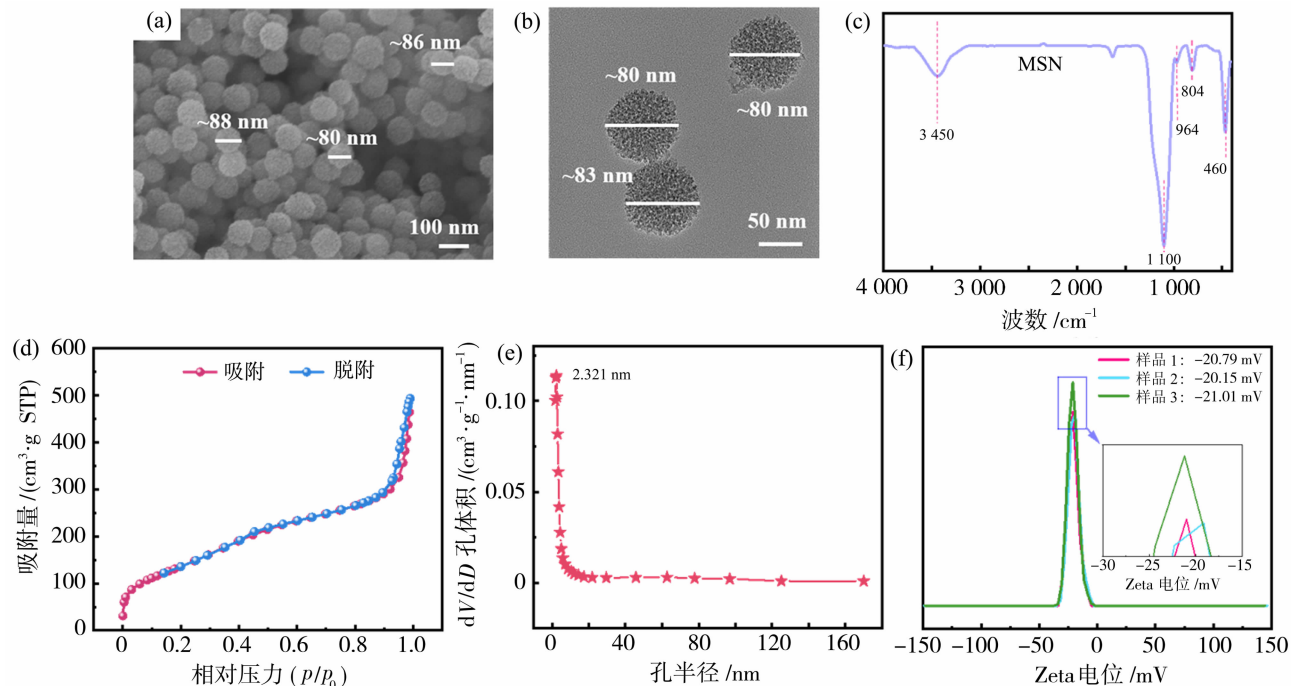


图 1 MSN 的 SEM(a), TEM(b), 红外光谱图(c), 吸附/脱附曲线(d), 孔径分布曲线(e)和表面 Zeta 电位(f)
Fig. 1 The SEM (a), TEM (b), FTIR (c), adsorption/desorption curve (d), pore size distribution curve (e) and surface Zeta potential (f) of MSN

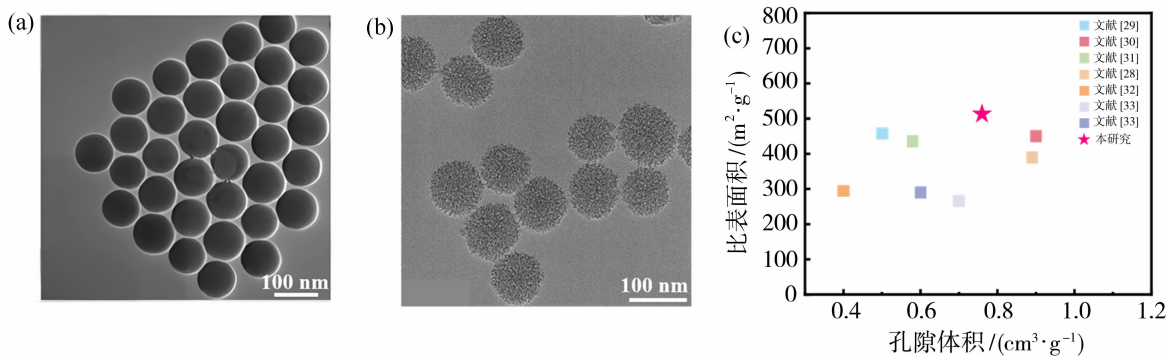


图 2 文献报道 MSN 的 TEM(a)^[28], 本研究合成 MSN 的 TEM(b)和比表面积对比图(c)^[28-33]
Fig. 2 TEM of MSN reported in the literature (a)^[28], TEM of MSN synthesized in this study(b) and comparison of specific surface area (c)^[28-33]

研究所合成的 MSN[图 2(b)]呈现出更为粗糙的表面形貌,且图 2(c)显示其比表面积处于更高水平,有利于增加表面活性位点。

2.2 胺单体扩散动力学分析

由于酰氯单体在水相中的溶解度低,而胺单体在有机溶剂中的溶解度高,因此,胺单体扩散至有机相与酰氯单体反应^[3]。由于 IP 反应的速率比单体扩散速率快,所以 IP 过程的反应速率由胺单体的扩散决定^[34]。为探究 MSN 在 IP 反应过程中对 PIP 向有机相扩散行为的影响,本研究监测了 200~340 nm 波长范围内 PIP 在正己烷溶液中的扩散动态。结果(图 3)显示,添加 MSN 后,有机相中 PIP 的吸光度减小,且随 MSN 添加量的增加而降低。根据 Lambert-Beer 定律,吸光度的下降反映了 PIP 扩散速率的降低^[35]。在传统 IP 过程中,PIP 向有机相的扩散速率较快^[36],而 MSN 的引入降低了 PIP 的扩散速率,并且扩散速率随添加量的增加而降低,证实了 MSN 对 PIP 传输的物理阻碍作用。这是因为,荷负电的 MSN 与荷正电的 PIP 之间的静电吸附作用力限制了 PIP 的自由扩散;并且,MSN 表面富含—OH,能够与 PIP 分子中的氨基(—NH₂)相互作用形成氢键,进而阻碍了 PIP 单体由水相向有机相的扩散进程^[37]。

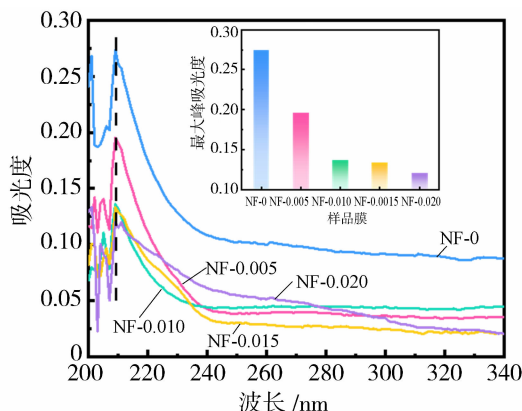


图3 PIP扩散到正己烷中的吸光度变化

Fig. 3 The absorbance variation of PIP diffusing into hexane solution

2.3 形貌分析

SEM 和 AFM 分析揭示了 MSN 对 NF 膜形貌及表面粗糙度的影响(图 4)。与 NF-0 膜的典型“结节”状结构不同,MSN 的掺杂诱导了 NF 膜表面“环”状结构的形成,这归因于 MSN 对 PIP 扩散的限制作用,改变了聚酰胺链的排列方式。截面图显

示,掺杂 MSN 的 NF 膜分离层与支撑层间出现空隙,且分离层厚度先降至 87 nm,后升至 116 nm。基于 Freger-Srebnik 模型,分离层厚度与 PIP 扩散速率的立方根呈正相关^[27]。MSN 的添加减缓了 PIP 的扩散,抑制了迅速且剧烈的 IP 反应,从而减薄了分离层的厚度。但过量 MSN 可能造成的团聚,导致 PIP 局部扩散受阻,致使分离层厚度回升。此外,NF-0 膜的粗糙度较低,表面相对光滑;而添加 MSN 的 NF 膜具有更高的粗糙度,且膜表面粗糙度随 MSN 添加量的增加而增大。这是因为 MSN 表面的粗糙结构增大了分离层的起伏程度,导致膜粗糙度随添加量增加而持续升高^[38]。

2.4 表面化学组成分析

FTIR 结果如图 5(a)所示,所有 NF 膜在 1 150 cm⁻¹和 1 244 cm⁻¹处均呈现特征峰,分别归属于 PSf 支撑层中砜基(—SO₂—)的对称拉伸振动和芳香醚(Ar—O—Ar)的不对称拉伸振动,证实了 PSf 基膜的存在。同时,1 620 cm⁻¹处的特征峰对应于分离层中酰胺键(—CONH)的伸缩振动,而 1 413 cm⁻¹处的特征峰对应于未参与反应的酰氯(—COCl)水解产生的羧基(—COOH)^[39]。上述特征吸收峰证实了 IP 反应的成功发生,也表明聚酰胺分离层已经成功构建在 PSf 支撑层表面。根据 Lambert-Beer 定律,ATR-FTIR 的吸光度与对应化学键的浓度呈现正相关^[35]。因此,选取 1 150 cm⁻¹处的—SO₂—特征峰作为基准峰,以 964 cm⁻¹处的 Si—OH 弯曲振动峰^[40]代表 MSN。通过计算吸光度的比值即 I_{964}/I_{1150} ,对 MSN 的掺杂进行半定量评估,结果如图 5(b)所示。随着 MSN 添加量的增加, I_{964}/I_{1150} 呈增加趋势,证实了 MSN 的成功引入,也表明 MSN 的引入有效增加了分离层表面—OH密度,有利于提升分离层表面的亲水性。

2.5 交联度分析

选取 NF-0 膜及 NF-0.010 膜,采用 XPS 对聚酰胺分离层的化学组成进行对比分析。由于 XPS 的平均扫描深度为 5~10 nm,故该技术仅能反映分离层表层的化学信息,结果如图 6 所示。XPS 全谱图[图 6(a)、6(b)]中在 284.8、400.0 和 531.5 eV 处呈现的 3 个特征峰,分别对应于分离层中 C 1s、N 1s 和 O 1s 轨道电子的结合能。这是聚酰胺分离层典型的 3 个核心信号^[27],表明分离层表面主要由碳(C)、氮(N)、氧(O)3 种元素组成,也证实了 IP 反

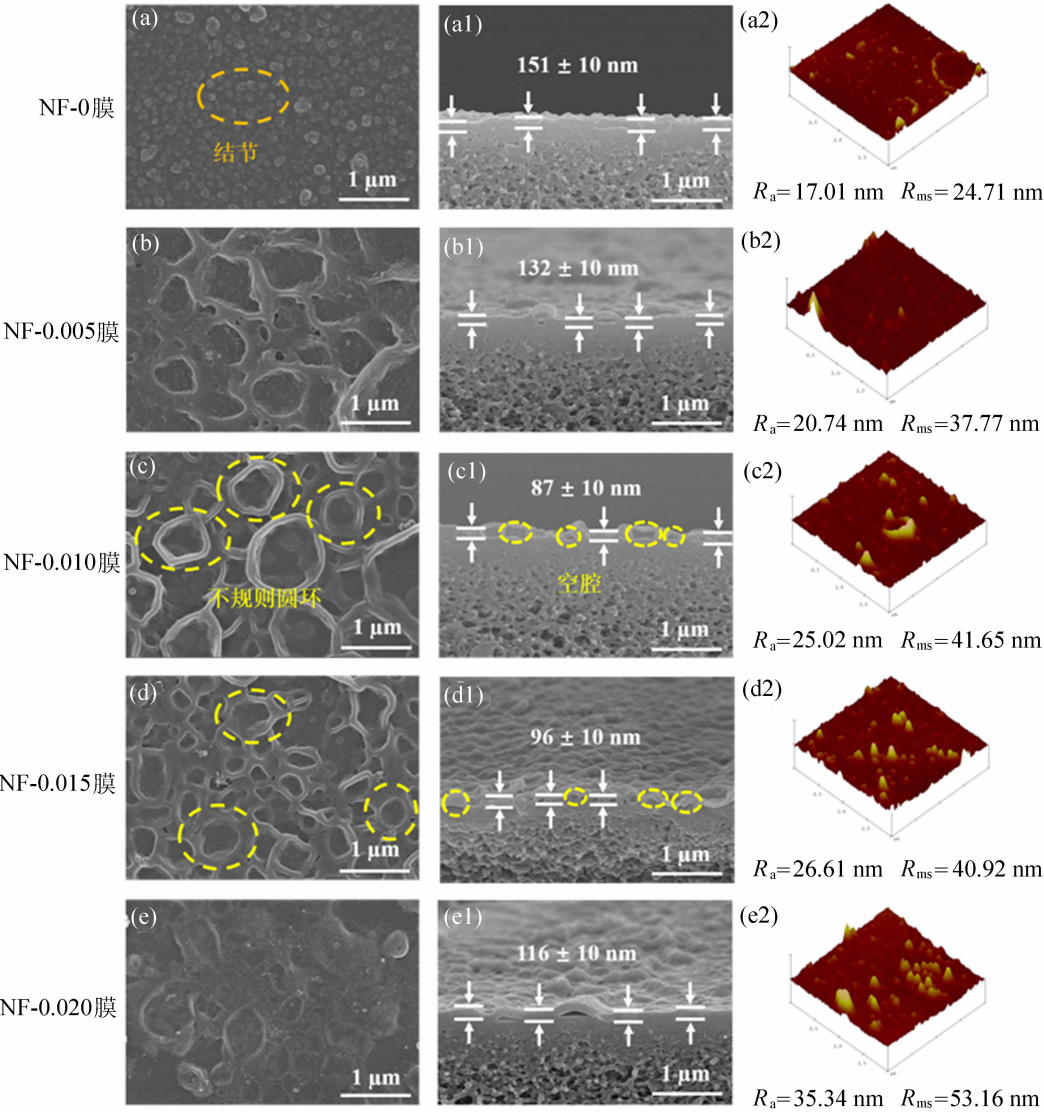


图 4 NF 膜的表面形貌(a)~(e)、横截面形貌[(a1)~(e1)]及三维形貌[(a2)~(e2)]

Fig. 4 Surface morphology (a)~(e), cross-sectional morphology [(a1)~(e1)] and 3D morphology [(a2)~(e2)] of NF membranes

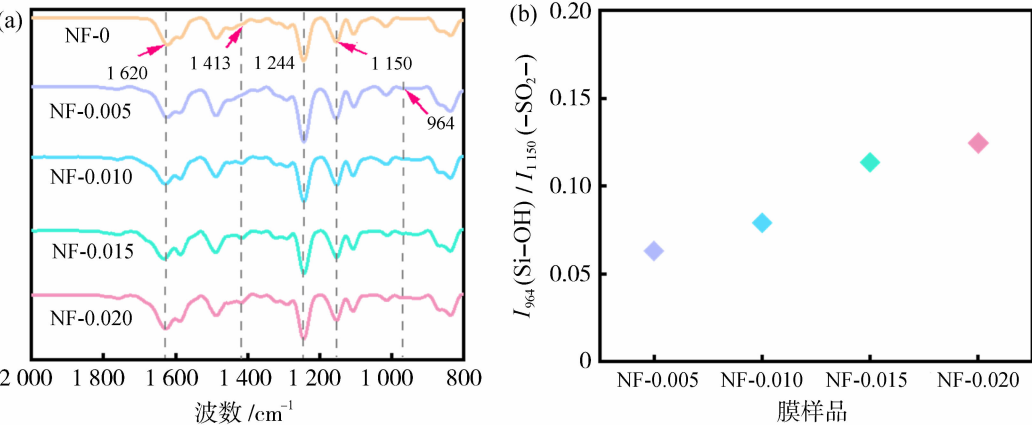


图 5 NF 膜的红外光谱(a)和 $I_{964}(\text{Si-OH})/I_{1150}(-\text{SO}_2-)$ (b)

Fig. 5 FTIR of NF membranes (a) and $I_{964}(\text{Si-OH})/I_{1150}(-\text{SO}_2-)$ (b)

应的成功进行^[25]。图 6(a)、6(b)还显示,NF-0.010 膜交联度(41.64%)略低于 NF-0 膜(42.91%)。为精确评估膜表面官能团的类型与相对含量,对 C 1s 及 O 1s 的高分辨率谱图进行了反卷积,结果如图 6 (c)、6(d)所示。NF-0.010 膜分离层表面碳-氮键

(C-N) 相对含量(18.95%) 低于 NF-0 膜 (20.27%),且羧基氧(O=C-O)相对含量(35.48%) 高于 NF-0 膜(28.57%)。这可能是因为 MSN 对 PIP 扩散的束缚作用限制了 IP 反应的程度,进而导致分离层交联度降低,增加了分离层表面-COOH 密度。

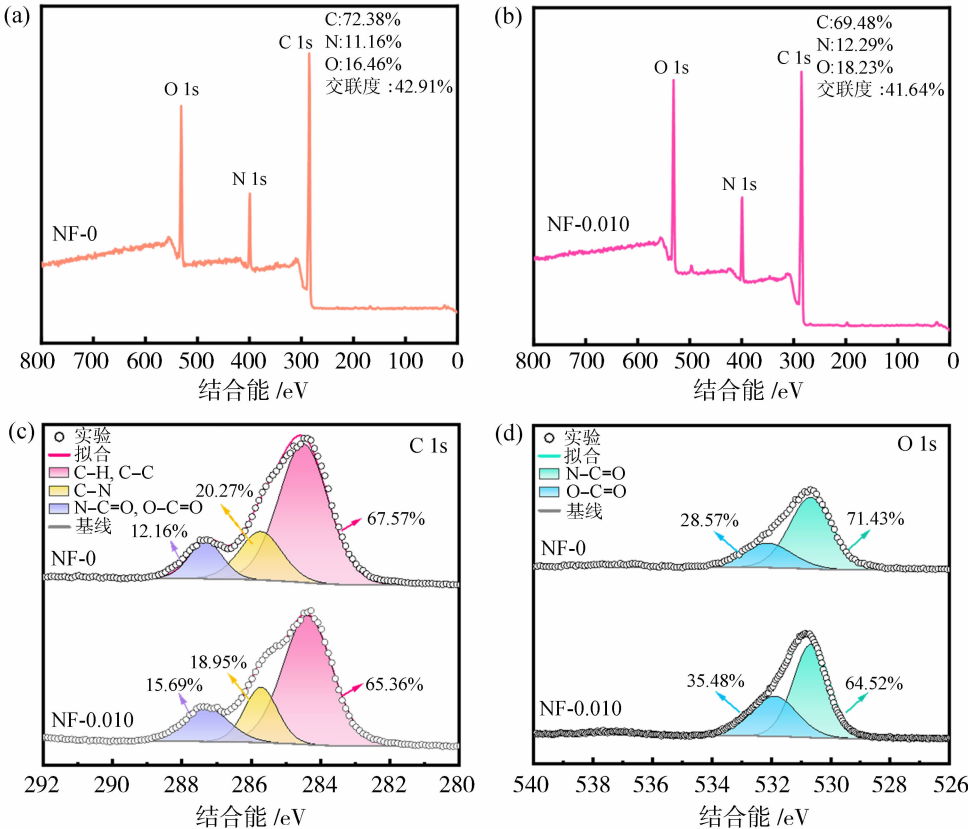


图 6 NF-0 膜和 NF-0.010 膜的 XPS 全谱[(a)、(b)],高分辨率 C 1s XPS 光谱(c)和高分辨率 O 1s XPS 光谱(d)
Fig. 6 XPS spectra [(a), (b)], high-resolution C 1s XPS spectra (c) and high-resolution O 1s XPS spectra (d) of NF-0 and NF-0.010 membranes

2.6 表面润湿性与荷电性分析

从 WCA 结果[图 7(a)]可以看出,随着 MSN 添加量的增加,分离层表面的 WCA 降低,表明 MSN 的掺杂改善了 NF 膜的表面润湿性。这是因为,MSN 表面携带丰富的亲水性-OH 基团,能够与水分子相互作用形成氢键网络。同时,MSN 的引入抑制了 PIP 的扩散速率,导致参与反应的 PIP 量减少,进而促使更多未参与反应的-COCl 水解生成-COOH,进一步提升 NF 膜表面的润湿性。此外,NF 膜表面粗糙度的增加也有利于扩大水分子的有效渗透面积^[41]。图 7(b)反映了 NF 膜表面 Zeta 电位随 pH 的变化规律。随着 MSN 添加量的增加,等电点(IEP)向更低 pH 方向偏移,从 4.41 最低降至 3.18。IEP 的降低表明,MSN 的引入使得

膜表面在更宽的 pH 范围内保持负电性;并且,中性条件下,膜表面 Zeta 电位从-21.61 mV 最低降至-48.13 mV,表明 MSN 的引入增加了膜表面的负电荷密度,有利于膜对多价阴离子的截留^[27]。这归因于 MSN 表面的 Si-OH 及膜表面-COCl 水解生成-COOH 去质子化,生成了带负电的 Si-O⁻ 与-COO⁻。

2.7 孔径分析

NF 膜对非极性分子的分离主要依靠孔径筛分效应,因此膜的孔径大小对该效应的成效起关键作用。为了排除表面电荷的干扰并有效评估 NF 膜的 MWCO 及孔径分布,采用不同分子量中性有机溶剂 PEG 进行测试。由 NF 膜对不同分子量 PEG 的截留结果[图 8(a)]可知,随着 MSN 添加量的增加,

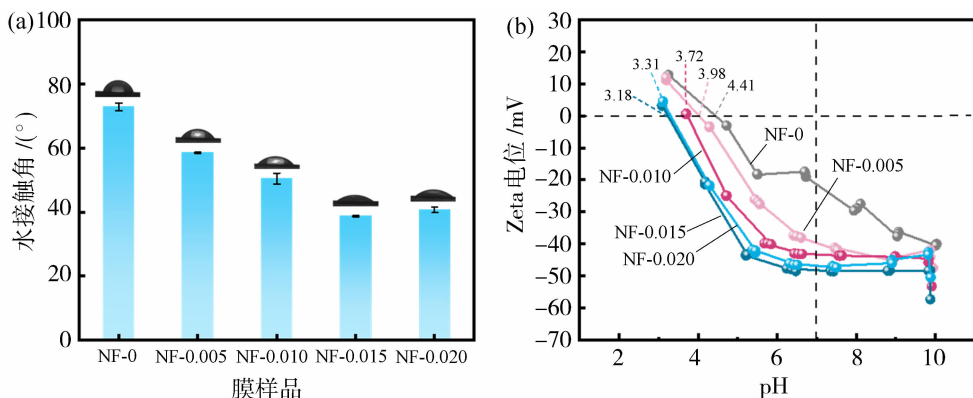


图7 NF膜的WCA(a)和Zeta电位(b)

Fig. 7 WCA (a) and Zeta potential (b) of NF membranes

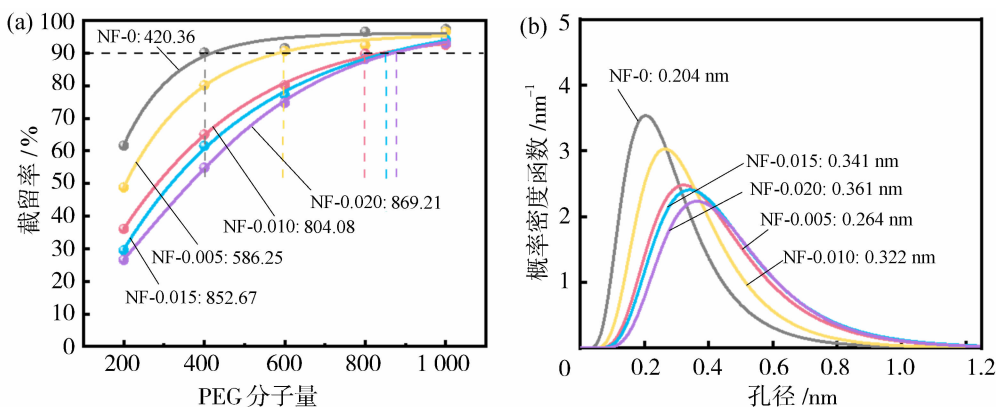


图8 NF膜的PEG截留曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 8 The PEG rejection curve (a) and pore diameter distribution (b) of NF membranes

NF膜的MWCO逐渐增大。进一步基于概率密度函数对PEG截留曲线进行拟合,得到的孔径分布曲线[图8(b)]表明,随着MSN添加量的增加,NF- ω 膜的孔径分布范围逐渐变宽,并且孔径略有增大。这可能是因为,一方面,MSN抑制了PIP向有机相的扩散,降低了分离层的交联程度,导致分离层结构相对疏松^[42];另一方面,三维结构MSN自身的体积可能会增加分离层内部的自由体积,进而导致有效孔径的增大和孔径分布的拓宽。

2.8 分离性能分析

本研究以 Na_2SO_4 与 NaCl 溶液为进料液进行性能测试,结果如图9所示。结果表明,随着MSN添加量的增加,NF膜的水通量均先升高后降低,在 Na_2SO_4 与 NaCl 体系中,水通量分别提高了61.37%与76.07%。这归因于分离层的减薄及表面润湿性的改善;且孔径的略微增大也有利于水分子的跨膜运输^[43]。但过量的MSN可能造成局部团聚,导致堵塞孔道并增大传输阻力,致使通量回落。在截留性能方面,NF膜对 Na_2SO_4 的截留率微幅提

升。尽管膜表面孔径随MSN添加量增加呈增大趋势,但始终小于 SO_4^{2-} 的水合离子半径(0.379 nm),因此Donnan排斥效应对 Na_2SO_4 的分离占主导地位。膜表面负电性的增强,有利于强化对二价 SO_4^{2-} 的静电排斥作用。为维持料液的电中性, Na^+ 协同截留,进而提升对 Na_2SO_4 的截留率。但膜表面对一价 Cl^- 的静电排斥作用相对较弱,因此, NaCl 的分离效果主要取决于孔径筛分效应^[44-45]。 Cl^- 的水合离子半径较小(0.332 nm),容易透过膜。随着MSN添加量的增加,膜孔径变大,更多 Cl^- 透过膜,进而导致 NaCl 截留率的降低。离子筛分性能结果[图9(c)、9(d)]表明,单盐和混合盐体系的选择分离因子均随MSN添加量增加先升后降。NF-0.010膜具有最优的一价/二价离子筛分性能 $[S(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4) = 59.29, S(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}) = 116.86]$,证实MSN对分离层结构及荷电性的积极调控作用。MSN的引入提高了NF-0.010膜表面的负电荷密度,显著强化其对 SO_4^{2-} 的静电排斥作用。略微扩大的有效孔径能够在NF-0.010膜保持

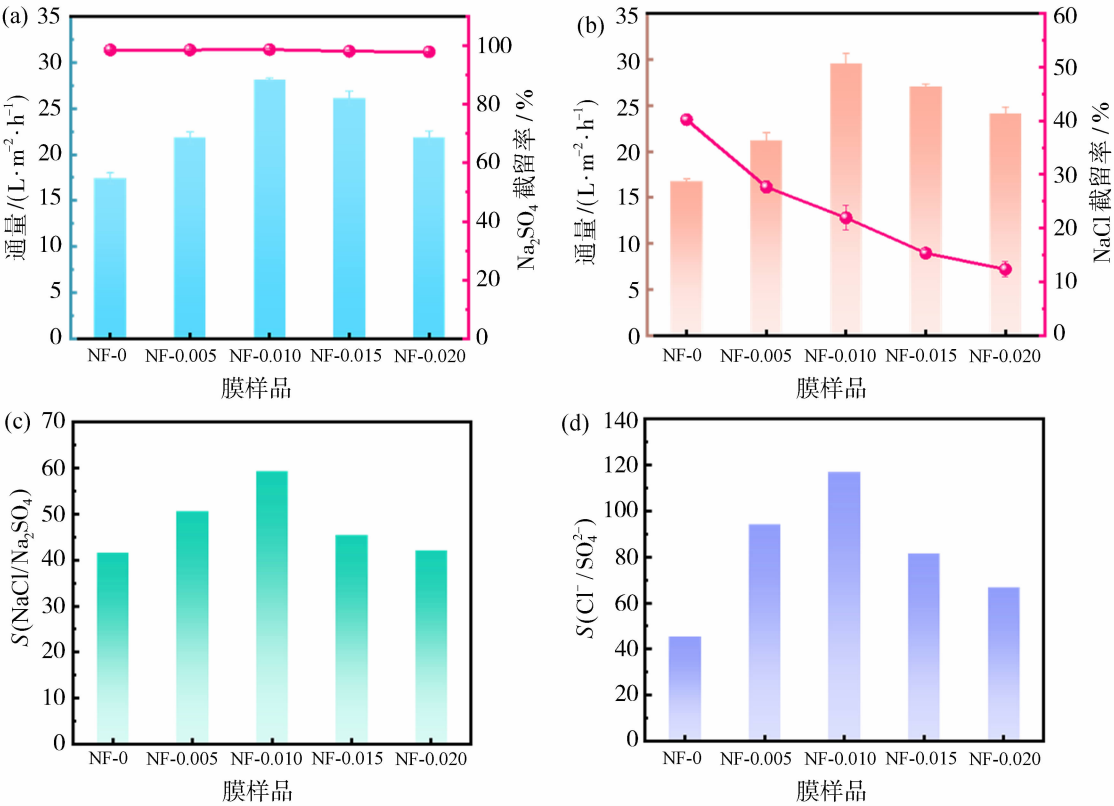


图 9 NF 膜在不同盐溶液(Na_2SO_4 、 NaCl)中的水通量和盐截留率[(a)、(b)],单盐选择分离性能(c)及离子选择分离性能(d)

Fig. 9 Water flux and salt rejection [(a),(b)] in different salt solutions (Na_2SO_4 , NaCl), the single salt selective separation performance (c) and ion selective separation performance (d) of NF membranes

较高水通量的同时削弱对水合半径较小的 Na^+ 和 Cl^- 的空间位阻效应,进而在混合盐体系中表现出卓越的离子筛分性能。

2.9 抗污染性能分析

以 BSA 作为模型污染物进行 3 次循环过滤测试,结果如图 10 所示。在 BSA 过滤时,所有膜的水通量均因污染物的沉积有所衰减^[39]。NF-0.010 膜在各循环中均表现出更高的 R_{ret} 及更大的 R_r/R_t ,表明其具有更强的耐污染能力^[46]。同时,其 R_{rec} (83.80%、86.30%、89.65%)始终维持在较高水平,这是因为膜表面形成的污染层主要为疏松的物理吸附层,易于通过简单的水力清洗去除^[47]。抗污染性能的提升可归因于 MSN 对膜表面理化性质的调控。MSN 表面丰富的 $-\text{OH}$ 与水分子的强氢键作用诱导膜表面稳定水合层的生成,有效阻隔污染物与膜面的直接接触,进而降低了膜污染概率。并且,在 $\text{pH}=6.84$ 的进料液环境下,BSA 荷负电($\text{IEP}=4.8$)^[48],膜表面增强的负电性强化了对带负电污染物的静电排斥作用,抑制了污染物的沉积^[46]。尽管粗糙度的增加可能会增加膜表面积聚污染物的风

险,但高 R_{rec} 值也证实,亲水性和负电性增强所带来的积极影响在分离过程中占主导地位^[49],赋予了 NF-0.010 膜卓越的抗污染性能。

本研究系统对比了 NF-0.010 膜与文献报道聚酰胺 NF 膜^[3,50-56]的性能,结果如图 11 所示。与文献报道的 NF 膜相比,NF-0.010 膜表现出较高的 Na_2SO_4 截留率、通量提升率及单盐选择分离性能,表明 MSN 的引入有效提升了 NF 膜的综合性能。

3 结论

本研究以 MSN 作为水相添加剂,通过 IP 反应制备 NF 膜。经过系统分析发现,MSN 的添加抑制了 PIP 向有机相的扩散速率,诱导形成了更薄的分离层。同时,分离层表面也从传统 NF 膜的“结节”状结构转变为“环”状结构,伴随膜表面粗糙度的增加。此外,NF 膜表面亲水性和负电性均显著增强。其中,NF-0.010 膜表现出最优的渗透性能,其水通量较 NF-0 膜提高了 61.37%,对 Na_2SO_4 截留率始终保持在 98% 以上,并且对一价/二价离子的分离因子提升至 116.86。此外,得益于其优异的表面结

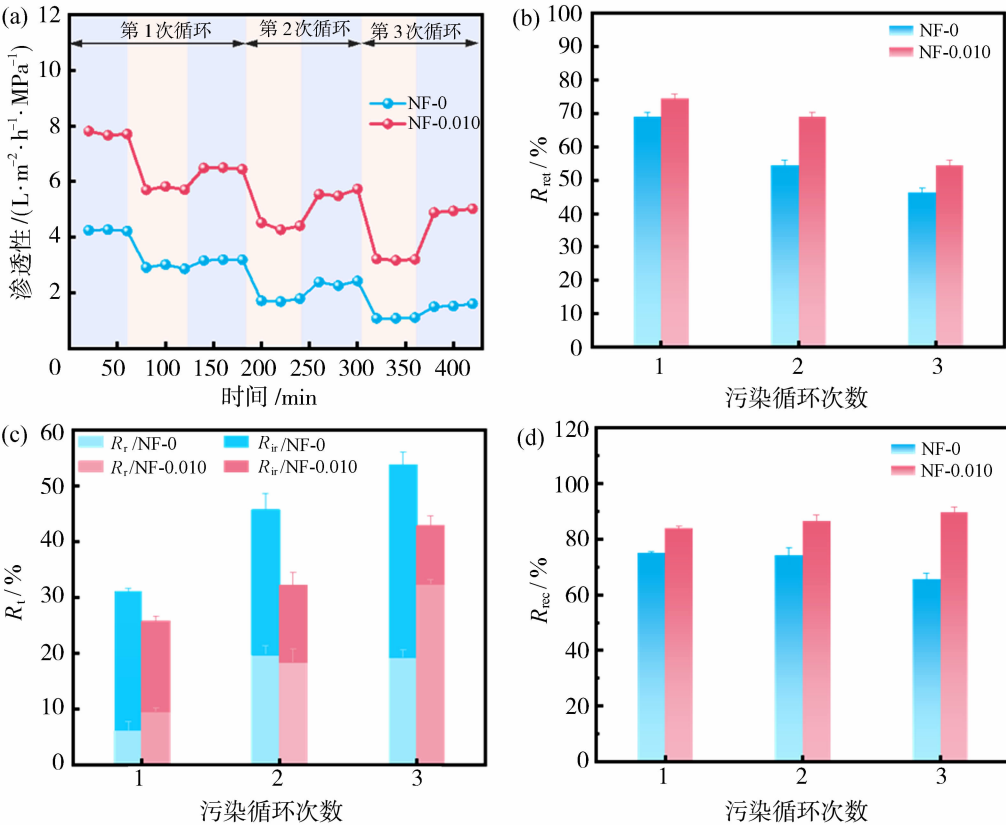


图 10 NF-0 膜与 NF-0.010 膜的测试时间变化后膜的归一化通量(a), R_{ret} (b), R_t (c)和 R_{rec} (d)
Fig. 10 The normalized flux after the test time changes (a), R_{ret} (b), R_t (c) and R_{rec} (d)
of NF-0 membrane and NF-0.010 membrane

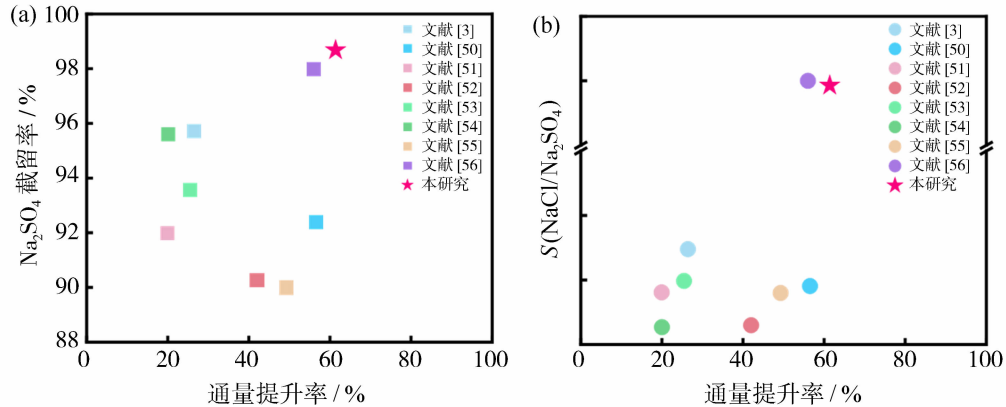


图 11 NF-0.010 膜与文献报道 NF 膜^[3,50-56]的 Na_2SO_4 截留率(a)和单盐选择分离性能(b)
Fig. 11 Na_2SO_4 rejection (a) and single salt selective separation performance (b) of NF-0.010 membrane
and literature reported NF membranes^[3,50-56]

构及理化性质,NF-0.010 膜具有卓越的抗污染性能,验证了 MSN 的引入对膜综合性能的有效提升。本研究通过在水相溶液中添加 MSN,抑制了胺单体向有机相扩散速率,调控了聚酰胺分离层的结构与理化性质,综合改善了 NF 膜的渗透选择性与抗污

染性能。

参考文献:

[1] Dashtbozorg A, Saljoughi E, Mousavi S M, *et al.*
Synergistic effect of MXene loading into the support and

- polyamide layer of TFNC membranes: Improved permeability and rejection of salt and dye in nanofiltration[J]. *Adv Mater Technol*, 2025, 11(3): e01335.
- [2] Wang Y J, Wang T, Li S H, *et al.* Novel poly (piperazinamide)/poly (m-phenylene isophthalamide) composite nanofiltration membrane with polydopamine coated silica as an interlayer for the splendid performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 285: 120390.
- [3] Zarrabi H, Yekavalangi M E, Vatanpour W, *et al.* Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube [J]. *Desalination*, 2016, 394: 83-90.
- [4] 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.
- [5] Liu S Q, Wang Z G, Zhao L, *et al.* Tröger's base-regulated interfacial polymerization of polyamide nanofiltration membranes with enhanced performance [J]. *J Membr Sci*, 2023, 682: 121787.
- [6] Guo Z W, Zhang K F, Guan H, *et al.* Improved separation efficiency of polyamide-based composite nanofiltration membrane by surface modification using 3-aminopropyltriethoxysilane[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 119142.
- [7] Lu Z Q, Zhang X Y, Hua L, *et al.* Highly permeable and fouling-resistant polyamide nanofiltration membranes with embedded boron nitride nanosheets for the purification of water[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(15): 17958-17966.
- [8] Lin W T, Zhu C Y, Zhou D, *et al.* Functionalized $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nanosheet interlayer enables enhanced separation performance of nanofiltration membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 324: 124543.
- [9] 代新雷, 马文中, 钟璟, 等. 聚酰亚胺/UIO-66 薄层纳米复合膜的制备及其纳滤性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2): 89-96.
- [10] Yin Y H, Xu H, Zhang C Y, *et al.* Fabrication of polyamide/zwitterion functionalized mesoporous silica nanofiltration membrane with highly enhanced antifouling performance[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2023, 147: 104892.
- [11] 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.
- [12] 鲁艺文, 吕晓龙, 任凯, 等. 多羟基单体调控分离层结构制备高性能净水用纳滤膜[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(5): 108-116.
- [13] Sun Y, Yang W Y, Zou L C, *et al.* Thin film nanocomposite membranes with tannic acid functionalized MXene nanosheets for high-performance nanofiltration[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5(10): 8099-8107.
- [14] Bai L M, Liu Y T, Bossa N, *et al.* Incorporation of cellulose nanocrystals (CNCs) into the polyamide layer of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes for enhanced separation performance and antifouling properties[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(19): 11178-11187.
- [15] Li X J, Janke A, Formanek P, *et al.* High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles[J]. *Mater Today Commun*, 2020, 22: 100784.
- [16] Yu L Y, Xu Z L, Shen H M, *et al.* Preparation and characterization of PVDF-SiO₂ composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method[J]. *J Membr Sci*, 2009, 337(1/2): 257-265.
- [17] Waleed H, Hudaib B, Al-Harashsheh M, *et al.* Synthesis and characterization of a modified silica/cellulose acetate nanocomposite ultrafiltration membrane for phenol removal from wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 353: 128391.
- [18] Huang Q Y, Ding Z W, Lu H R, *et al.* Honeycomb-like SBA-15 parceled in 2D GO for ultrafiltration membranes fabrication with ultrahigh permeability and enhanced anti-fouling performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 325: 124694.
- [19] Li C, Li J, Zhang W H, *et al.* Enhanced permeance for PDMS organic solvent nanofiltration membranes using modified mesoporous silica nanoparticles[J]. *J Membr Sci*, 2020, 612: 118257.
- [20] Zhao M, Ren Z Z, Yang M B, *et al.* Effects of modified nano-silica on the microstructure of PVDF and its microporous membranes[J]. *J Polym Res*, 2019, 26: 28.
- [21] Wang X J, Xu S J, Wang X Y, *et al.* Porous Zn-TCP interlayer with active reaction sites modulates membrane physicochemical properties to improve nanofiltration performance [J]. *Desalination*, 2024, 576: 117354.
- [22] Fu J Y, Jiao J Q, Song H, *et al.* Fractal-in-a-sphere:

- Confined self-assembly of fractal silica nanoparticles [J]. *Chem Mater*, 2019, 32(1): 341-347.
- [23] Lan X B, Liu Y, Chen X R, *et al.* Crosslinking degree of polyamide membranes: From determination to rational design[J]. *Desalination*, 2026, 623: 119760.
- [24] Wu H H, Zhao H Y, Lin Y K, *et al.* Fabrication of polysulfone membrane with sponge-like structure by using different non-woven fabrics [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 297: 121553.
- [25] Qi T, Chen X F, Lu T D, *et al.* Enhancing ion separation efficiency: Janus charged nanofiltration membrane fabricated via polyethyleneimine-manipulated interfacial polymerization [J]. *J Membr Sci*, 2024, 706: 122930.
- [26] Wang Q Y, Wang Y Y, Huang Y X, *et al.* Polyethyleneimine (PEI) based positively charged thin film composite polyamide (TFC-PA) nanofiltration (NF) membranes for effective Mg^{2+}/Li^{+} separation [J]. *Desalination*, 2023, 565: 116814.
- [27] Yang H M, Dong G Y, Qin L J, *et al.* Polyamide nanofiltration membranes mediated by mesoporous silica nanosheet interlayers display substantial desalination performance enhancement [J]. *J Membr Sci*, 2024, 693: 122387.
- [28] Pan L M, He Q J, Liu J N, *et al.* Nuclear-targeted drug delivery of TAT peptide-conjugated monodisperse mesoporous silica nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(13): 5722-5725.
- [29] Breznan D, Das D D, MacKinnon-Roy C, *et al.* Physicochemical properties can be key determinants of mesoporous silica nanoparticle potency in vitro [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(12): 12062-12079.
- [30] Li T, Chen X F, Liu Y J, *et al.* pH-Sensitive mesoporous silica nanoparticles anticancer prodrugs for sustained release of ursolic acid and the enhanced anti-cancer efficacy for hepatocellular carcinoma cancer [J]. *Eur J Pharm Sci*, 2017, 96: 456-463.
- [31] Pinna A, Baghbaderani M T, Hernández V V, *et al.* Nanoceria provides antioxidant and osteogenic properties to mesoporous silica nanoparticles for osteoporosis treatment [J]. *Acta Biomater*, 2021, 122: 365-376.
- [32] Liang H, Jin C, Ma L, *et al.* Accelerated bone regeneration by gold-nanoparticle-loaded mesoporous silica through stimulating immunomodulation [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(44): 41758-41769.
- [33] Li Q, Sun W G, Shang B, *et al.* Lignin/mesoporous hollow silica nanosphere thin film nanocomposite loose nanofiltration membrane for dye/salt separation [J]. *Desalination*, 2024, 575: 117332.
- [34] Gao F, Liu H L, Zhang Y, *et al.* Polyamide membrane with nanoscale stripes and internal voids for high-performance nanofiltration [J]. *J Membr Sci*, 2023, 671: 121406.
- [35] Alicia L, Gabriel P, Felipe M. Using the Lambert-Beer law for thickness evaluation of photoconductor coatings for recording holograms [J]. *Appl Surf Sci*, 1995, 84: 407-411.
- [36] 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.
- [37] Song Y C, Liu D M, Hu R, *et al.* Tailoring morphology for improved dispersibility of hydrophilic silica nanoparticles to fabricate thin-film nanocomposite membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 336: 126279.
- [38] Jiang C, Zhang M M, Hou Y F. Thin-film composite membrane with porous interlayer composed of dendritic mesoporous silica nanoparticles for enhanced nanofiltration [J]. *Polymers*, 2023, 15(19): 3912.
- [39] Xue H J, Pu H K, Wang X J, *et al.* Synergistic emulsion effect-inspired design of starch nanoparticle-based nanofiltration membranes with nano-Turing structures for enhanced performance [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 378: 134582.
- [40] Ahmad T, Guria C, Mubashir M, *et al.* Hussaine, tailoring polysulfone membranes with surface-modified silica for efficient separation of oily water [J]. *J Polym Sci*, 2025, 63(10): 2266-2277.
- [41] Deng Y Y, Peng C S, Dai M, *et al.* Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation [J]. *J Cleaner Prod*, 2020, 266: 121624.
- [42] Fang Y, Jiang B, Hao Y F, *et al.* Engineering highly permeable thin-film composite nanofiltration membranes by strengthening the diffusion control of amine monomer via deep eutectic solvent [J]. *J Membr Sci*, 2023, 678: 121689.
- [43] Zhang H G, Quan X, Chen S, *et al.* Combined effects of surface charge and pore size on co-enhanced permeability and ion selectivity through RGO-OCNT nanofiltration membranes [J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(8): 4827-4834.
- [44] Zhang W T, Xu H, Lai C X, *et al.* Regulating

- interfacial polymerization by amino acids towards high performance polyamide nanofiltration membranes[J]. J Membr Sci, 2025, 736: 124629.
- [45] Han Y, Jiang Y Q, Gao C. High-flux graphene oxide nanofiltration membrane intercalated by carbon nanotubes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7: 8147-8155.
- [46] Cheng X X, Lai C X, Li J Y, *et al.* Toward enhancing desalination and heavy metal removal of TFC nanofiltration membranes: A cost-effective interface temperature-regulated interfacial polymerization [J]. ACS App Mater Interfaces, 2021, 13 (48): 57998-58010.
- [47] You M, Wang P, Xu M L, *et al.* Fouling resistance and cleaning efficiency of stimuli-responsive reverse osmosis (RO) membranes[J]. Polymer, 2016, 103: 457-467.
- [48] Pandit S, Kundu S, Aswal V K. Effect of monovalent salts on molecular interactions of globular protein (BSA) above its isoelectric point[J]. Chem Phys Lett, 2022, 804: 139916.
- [49] 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.
- [50] Kamari S, Shahbazi A. High-performance nanofiltration membrane blended by Fe_3O_4 @ SiO_2 -CS bionanocomposite for efficient simultaneous rejection of salts/heavy metals ions/dyes with high permeability, retention increase and fouling decline[J]. Chem Eng J, 2021, 417: 127930.
- [51] Kim E S, Hwang G, El-Din M G, *et al.* Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment[J]. J Membr Sci, 2012, 394/395: 37-48.
- [52] Safarpour M, Vatanpour V, Khataee A, *et al.* Development of a novel high flux and fouling-resistant thin film composite nanofiltration membrane by embedding reduced graphene oxide/ TiO_2 [J]. Sep Purif Technol, 2015, 154: 96-107.
- [53] Tang Y J, Xu Z L, Huang B Q, *et al.* Novel polyamide thin-film composite nanofiltration membrane modified with poly(amidoamine) and SiO_2 gel[J]. RSC Adv, 2016, 6 (51): 45585-45594.
- [54] 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.
- [55] Bai L M, Liu Y T, Ding A, *et al.* Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal[J]. Chem Eng J, 2019, 358: 1519-1528.
- [56] Dehghanpour S B, Parvizian F, Vatanpour V, *et al.* Enhancing the flux and salt rejection of thin-film composite nanofiltration membranes prepared on plasma-treated polyethylene using PVA/TS-1 composite [J]. React Funct Polym, 2022, 177: 105329.

Study on nanofiltration membranes modified by mesoporous silica nanoparticles

YU Xiaoqi¹, WANG Xiaojuan¹, SONG Yue¹, WANG Xinyan²,
ZHANG Weizheng², GAO Xueli¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology (Ministry of Education), Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Shandong Zhaojin Motian Co., Ltd., Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: To improve the permeability-selectivity and anti-fouling performance of polyamide nanofiltration (NF) membranes, NF membranes were fabricated via interfacial polymerization (IP) using piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) as monomers, and mesoporous silica nanoparticles (MSN) as the

(下转第 99 页)

- [25] Gao Z F, Shi G M, Cui Y, *et al.* Organic solvent nanofiltration (OSN) membranes made from plasma grafting of polyethylene glycol on cross-linked polyimide ultrafiltration substrates [J]. J Membr Sci, 2018, 565:169-178.
- [26] da Silva Bural J, Peeva L, Marchetti P, *et al.* Controlling molecular weight cut-off of PEEK nanofiltration membranes using a drying method [J]. J Membr Sci, 2015, 493:524-538.
- [27] Lim S K, Goh K, Bae T H, *et al.* Polymer-based membranes for solvent-resistant nanofiltration: A review [J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25: 1653-1675.

Preparation and performance study of high performance polyester nanofiltration membrane based on 4-methylcatechol

WANG Ding¹, YANG Baojun¹, WANG Bainian¹, ZHOU A_Yang^{2,3}

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230001, China;
2. School of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, China;
3. Anhui Provincial Engineering Research Center for High-Performance Ceramic Separation Membranes for Water Treatment, Chuzhou 239000, China)

Abstract: Polyester composite nanofiltration membranes have received widespread attention due to their stability in organic solvents. The interface polymerization method is commonly used to prepare polyester composite films, and the role of polyphenols as monomers in this polymerization reaction is crucial. This article investigated three types of polyphenols: catechol (CA), 4-methylcatechol (MECA), and 4-tert-butyl-catechol (TECA). They are used as aqueous monomers to react with trimethoyl chloride (TMC) to prepare solvent resistant composite polyester membranes. The prepared membrane was first used to separate the aqueous solution of Brilliant Blue R-250 (BB, 854 Da), and its swelling degree was tested in different organic solvents. Among these threemembranes, MECA-TMC exhibited good separation performance and low swelling degree, therefore, for subsequent research, the prepared membrane NF-MECA had good solvent resistance in tetrahydrofuran, with a retention rate of 98% for BB in a 36 hour experiment and a permeance of 34 L/(m² · h · MPa).

Key words: polyphenols; interfacial polymerization; nanofiltration membranes; solvent resistance; 4-methylcatechol

(上接第 77 页)

aqueous phase additive. The study systematically investigated the effects of MSN on the diffusion rate of PIP into the organic phase, as well as the microstructure and physicochemical properties of resulting NF membranes. Results demonstrated that the introduction of MSN inhibited the diffusion rate of PIP, inducing the formation of a thinner separation layer while significantly enhancing the surface hydrophilicity, roughness, and negative charges of NF membranes. Specifically, the NF-0.010 membrane exhibited superior permeability, ion sieving performance, and anti-fouling performance. Its water flux increased by 61.37% compared to NF-0 membrane, with the Na₂SO₄ rejection above 98%. Furthermore, the separation factor for Cl⁻/SO₄²⁻ increased to 116.86, and the anti-fouling performance against bovine serum albumin (BSA) was significantly enhanced. These findings fully validated that the incorporation of MSN effectively enhanced the comprehensive performance of NF membranes.

Key words: interface polymerization; nanofiltration membranes; mesoporous silica nanoparticles; separation performance; anti-fouling performance