

基于4-甲基邻苯二酚的高性能聚酯纳滤膜制备及其性能研究

王 丁¹, 杨保俊¹, 王百年¹, 周阿洋^{2,3*}

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 合肥 230001; 2. 滁州学院 材料与化学工程学院, 滁州 239000;
3. 安徽省高性能水处理陶瓷分离膜工程研究中心, 滁州 239000)

摘要: 聚酯复合纳滤膜因能在有机溶剂中保持稳定性能, 成为研究热点。这类膜的制备通常采用界面聚合法, 其中多酚类物质作为关键反应单体, 对膜的结构和性能起着决定性作用。本研究以邻苯二酚(CA)、4-甲基邻苯二酚(MECA)和4-叔丁基邻苯二酚(TECA)三种多酚类化合物为水相反应单体, 以均苯三甲酰氯(TMC)为油相反应单体, 采用界面聚合法在聚醚砜(PES)超滤基膜表面制备聚酯复合纳滤膜。重点考察不同结构多酚单体对膜分离性能[以考马斯亮蓝 R-250(BB, 854 Da)水溶液为测试液]和耐溶剂性能(在多种有机溶剂中测试)的影响。结果表明, 以4-甲基邻苯二酚(MECA)为水相单体制备的膜表现出最优的分离性能与最低的溶胀度; 以该体系制备的 MECA-TMC 膜在四氢呋喃中具有良好的耐溶剂性能, 在 36 h 试验中对考马斯亮蓝的截留率达到 98%, 渗透率达到 34 L/(m²·h·MPa)。

关键词: 多酚; 界面聚合; 纳滤膜; 耐溶剂; 4-甲基邻苯二酚

中图分类号: TQ316.4+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0089-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.009

随着药物、化学和能源工业中有机溶剂分离需求的持续增长, 耐溶剂复合纳滤膜已成为膜分离技术的重要发展方向^[1-3]。纳滤膜因孔径 1~2 nm 范围使其能够有效截留分子量在 100~1 000 Da 的物质, 如小分子有机物、离子和部分病毒, 同时允许水分子和小分子溶剂通过, 因而被广泛应用, 但多数聚合物材料(如聚酰胺)在强极性有机溶剂(如氮氮二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF))中易发生溶胀或化学降解, 导致分离性能显著下降^[4]。为解决这一问题, 通过优化材料体系和制备工艺, 耐溶剂复

合纳滤膜在有机溶剂体系中展现出优异的稳定性。目前, 该技术已成功应用于药物浓缩、石化产品蒸馏及染料脱盐等领域, 成为绿色分离技术的优选方案^[5-7]。聚酰胺复合膜一直是主要的耐溶剂膜材料; 近年来, 多酚化合物凭借其来源丰富、独特的化学结构和反应活性, 在聚酯型复合纳滤膜合成中展现出巨大潜力, 尤其在作为界面聚合技术的水相单体方面表现突出。与聚酰胺复合膜相比, 聚酯复合膜表面光滑, 在处理无机和有机污染物时, 水通量降低程度较小, 聚酯复合膜的通量衰减率年均增长仅为

收稿日期: 2025-11-14; 修改稿收到日期: 2026-02-27

基金项目: 安徽省科技攻坚计划重点项目(202423i08050001)

第一作者简介: 王 丁(2002-), 男, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 主要研究方向为膜分离。* 通讯作者, E-mail: zhouayang@foxmail.com

引用本文: 王 丁, 杨保俊, 王百年, 等. 基于4-甲基邻苯二酚的高性能聚酯纳滤膜制备及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 89-99.

Citation: Wang D, Yang B J, Wang B N, *et al.* Preparation and performance study of high performance polyester nanofiltration membrane based on 4-methylcatechol[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 89-99.

2%~5%,显著低于聚酰胺膜的8%~15%,成为制备耐溶剂复合膜的理想材料之一,特别适用于强极性有机溶剂[如氮氮二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)]以及中等极性溶剂四氢呋喃(THF)的分离过程^[8-9]。聚酯膜性能高度依赖单体选择,酚类单体的官能团特征会直接影响界面聚合反应动力学及膜性能,例如酚羟基的数量和位置差异可能导致反应速率、交联密度变化,进而影响膜的选择性和通量^[10-11]。尽管聚酯复合膜在耐溶剂性方面优势明显,但由于单体纯度要求高,以及高度交联的网络结构,使其仍面临通量低、成本高、规模化生产难度大等瓶颈,这些因素限制了其工业应用^[12]。未来研究需聚焦于优化单体设计、改进界面聚合工艺,以平衡膜的通量与选择性,同时降低生产成本,推动聚酯复合膜在有机溶剂分离领域的广泛应用。

本研究选用邻苯二酚(CA)、4-甲基邻苯二酚(MECA)和4-叔丁基邻苯二酚(TECA)作为水相单体,如图1所示,将上述水相单体(如4-甲基邻苯二酚)与均苯三甲酰氯的正己烷溶液在聚醚砜基膜表面进行界面聚合,构建具有多层分离结构的复合膜。通过分离考马斯亮蓝的四氢呋喃溶液,系统地评估了膜的分离性能,旨在通过对比不同取代基对酚类单体反应活性的影响,较为系统地探索官能团特征对聚酯复合膜性能的调控机制,为耐溶剂复合膜提供可量化的单体筛选策略;通过结构-功能关系解析,为突破聚酯膜领域通量低、选择性难以平衡的瓶颈提供新思路,推动其在强极性溶剂分离中的实际应用。

1 实验部分

1.1 实验试剂和装置

实验所用主要化学试剂与原料均为市售分析纯产品,未经进一步纯化直接使用。聚醚砜 LV2010(重均分子量为70 000 g/mol,聚合度1 500),朗沃高分子材料有限公司;聚丙烯无纺布(TNL-1 克重30 g/m²),天津泰达洁净材料有限公司;均苯三甲酰氯、邻苯二酚、4-甲基邻苯二酚及4-叔丁基邻苯二酚均为分析纯,天津希恩思生物科技有限公司;四氢呋喃,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;二甲基甲酰胺,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

实验过程中所采用的主要装置如下:分析天平(FA2204),上海金岩仪器科技有限公司;耐溶剂纳滤膜分离装置(PINF-1),江苏浦膜设备有限公司;

磁力搅拌水浴锅(ZQN-49),郑州启明仪器设备有限公司;真空干燥箱(CKX8602),安徽明康烘箱电炉制造有限公司;紫外可见分光光度计(UV5100),上海元析仪器有限公司;刮膜四棱刮刀(ZXS 1),安徽晓诺机械设备有限公司。

1.2 聚酯复合膜的制备

将23%(质量分数)聚醚砜溶解于*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)溶剂中,在60℃条件下搅拌4 h。将所得溶液脱泡12 h后,采用刮刀涂布法将聚醚砜铸膜液均匀涂覆于聚丙烯无纺布基底上,控制刮刀间隙为150 μm。随后将涂覆后的膜片浸入25℃的去离子水中进行相转化处理,1 h后取出,用清水充分洗涤。分别添加到邻苯二酚(CA)、4-甲基邻苯二酚(MECA)或者4-叔丁基邻苯二酚(TECA)的水溶液于聚醚砜基膜的光滑面上,三种酚的质量浓度为2%(g/100 mL),pH控制在8~9之间,并分别浸泡2 min。取出膜并用滤纸去除多余的溶液。通过使用0.20%(g/100 mL)TMC-正己烷溶液覆盖在膜的表面1 min,形成了膜的皮层。然后,将界面聚合得到的复合膜晾干30 min,并在70℃的鼓风干燥箱中加热6 min。热处理有助于优化分子热运动,使复合膜皮层分子链更紧密,提升膜的整体稳定性。最后,用蒸馏水冲洗获得的膜。为了方便讨论,将三个复合膜指定为CA-TMC、MECA-TMC和TECA-TMC。合成的质量体积比为0.5%、1%、1.5%、2%和3%(g/100 mL)的MECA-TMC膜分别命名为NF-0.5 MECA、NF-1 MECA、NF-1.5 MECA、NF-2 MECA和NF-3 MECA。

1.3 材料的表征

采用场发射扫描电子显微镜(Zeiss, Sigma 300,德国)观测制备膜的表面和横截面形态。采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)设备(Nicolet 6700,美国)测量膜的官能团化学键和分子结构。膜材料的亲疏水性由静态接触角测试仪(JC2000C,中国)测定。使用X射线光电子光谱法(日本 PHI-5000)对膜皮层的化学成分进行表征。使用原子力显微镜(Agilent 5500,美国)测量膜的表面粗糙度。

纳滤膜孔径分布的测定采用错流过滤分离法,通过筛选具有不同分子量特性的中性有机分子(PEG200、PEG400及PEG600)作为探针分子完成。具体实验操作如下:在1.0 MPa压力条件下,对质

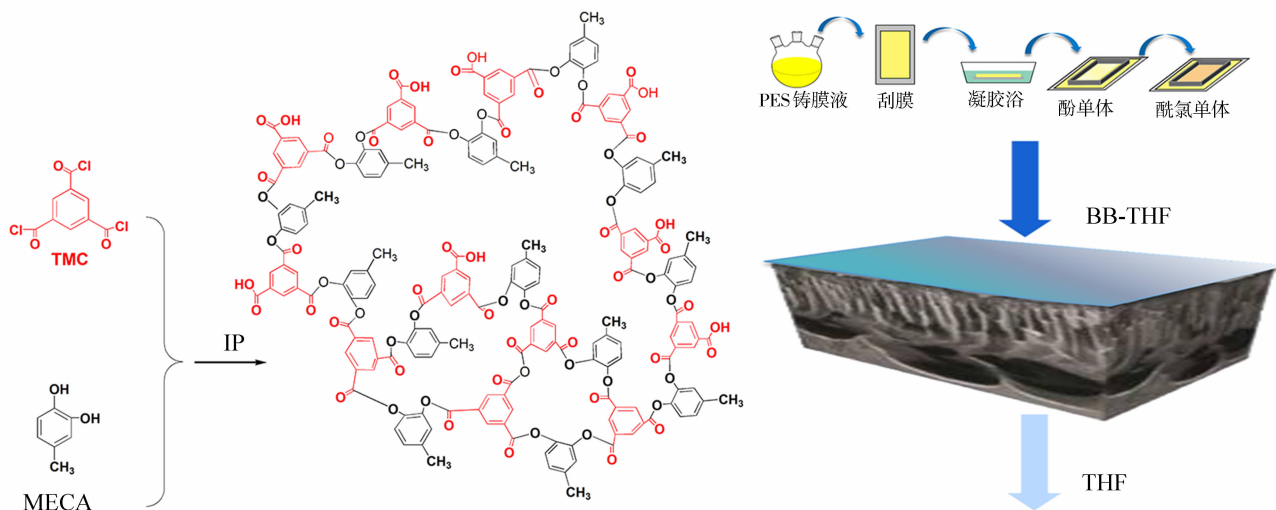


图1 以4-甲基邻苯二酚为单体与均苯三甲酰氯界面聚合制备的复合膜用于四氢呋喃中考马斯亮蓝的分离
Fig.1 Schematic diagram of composite nanofiltration membrane synthesized by reaction of 4-methylcatechol (MECA) and TMC for the separation of dye BB in tetrahydrofuran

量浓度为 2.0 g/L 的上述溶液体系实施错流过滤分离。其中,通过总有机碳分析仪(TOC)测定乙醇和丙三醇的浓度,采用紫外-可见分光光度计(元析 6100,中国)检测聚乙二醇(PEGs)系列(PEG200/400/600)的浓度。孔径分布的计算依据 Michaels 与 Singh 等学者所提出的方法^[13-14]。假设溶质的截留率与溶质的尺寸大小呈对数正态概率函数关系,表示为:

$$R_T = \text{erf}(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^y e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad (1)$$

$$y = \frac{\ln r_s - \ln \mu_s}{\ln \sigma_g} \quad (2)$$

式中: R_T 为溶质的截留率,%; r_s 为溶质的斯托克半径, nm; μ_s 为溶质的截留率 50% 时的溶质的几何平均半径, nm; σ_g 为 μ_s 的几何标准偏差, 定义为 $R_T = 84.13\%$ 与 $R_T = 50\%$ 时溶质的半径比。PEG200、PEG400 及 PEG600 的分子量(M_w)与半径(r)的关系为:

$$\lg r = -1.52517 + 0.47956 \lg M_w \quad (3)$$

忽略溶质分子的几何效应及溶质分子与膜孔之间的水合动态相互作用对溶质截留率的影响, μ_p (平均有效孔径, nm) 与 σ_p (几何标准偏差) 的大小分布等于 μ_s 与 σ_g 的大小。由此,膜的孔径分布可以表示为:

$$\frac{dR(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (4)$$

1.4 膜的分离性能

采用死端过滤系统评估膜的分离性能,其中膜的有效分离面积为 34.4 cm²。该系统主要由可承受 1~3 MPa 压力的 300 mL 不锈钢容器构成,该容器配备有溶液进口和滤液出口,使用压缩氮气作为驱动力。膜的渗透率采用式(5)进行计算,膜的截留率通过式(6)进行计算。

$$P = \frac{V}{A \times t \times \Delta p} \quad (5)$$

式中: P 为渗透率, L/(cm² · h · MPa); V 为渗透液的体积, L; A 为膜分离的有效面积, m²; t 为分离时间, h; Δp 为跨膜压差, MPa。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (6)$$

式中: R 为截留率, %; C_p 为出口处渗透液质量浓度, g/L; C_f 为母液质量浓度, g/L。

1.5 膜的溶胀测试

溶胀试验用于测定膜在有机溶剂中的稳定性。首先将膜置于 40 °C 烘箱中真空干燥,裁切成 1 cm × 3 cm 的小块并称重。随后将膜浸入装有不同有机溶剂的试剂瓶中约 48 h。之后取出膜,用滤纸擦去表面残留溶剂,再次称重。根据式(7)计算溶胀率:

$$S = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (7)$$

式中: S 为溶胀率, %; m_s 为溶胀后膜的质量, g; m_d 为溶胀前膜的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 三种复合膜的形态

CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 三种复合膜的横截面及表面形貌特征如图 2 所示。所有膜均呈现双层结构:上层为致密的分离层,下层为多孔聚醚砜(PES)基底支撑层。值得注意的是,不同水相单体(CA、MECA、TECA)所制备的膜表面形貌存在显著差异:MECA-TMC 膜表面以斑点状结构为主,并伴有少量圆形图灵结构;TECA-TMC 膜则完全由均匀的颗粒状形貌构成;而 CA-TMC 膜表面呈现出典型的图灵形貌,其粗糙度明显高于其他两种膜。这种形貌差异可归因于界面聚合过程中的反应扩散机制。当水相单体(如 MECA 溶液)与油相单体(TMC 的正己烷溶液)在不相容的两

相界面接触时,若两者扩散速率存在显著差异(通常油相扩散速率较慢),界面处会自发形成周期性浓度波动,导致局部反应速率不均。这种反应扩散系统的不稳定性会引发图灵模式,表现为斑点或圆形的自组织形态。研究表明,界面聚合膜的表面粗糙度对分离性能具有显著影响^[15-16]。Freger等^[17]指出,表面粗糙度是界面聚合膜固有的物理特性,其形成源于反应过程中生成的大量不同尺寸聚合物颗粒,而这些颗粒的尺寸分布直接决定了膜表面粗糙度的大小。此外,CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜的皮层厚度分别为 137、133 和 57 nm,表明水相单体的化学结构差异对膜皮层厚度(即交联程度)具有显著影响,进一步印证了界面聚合过程中单体性质与膜结构之间的内在关联。

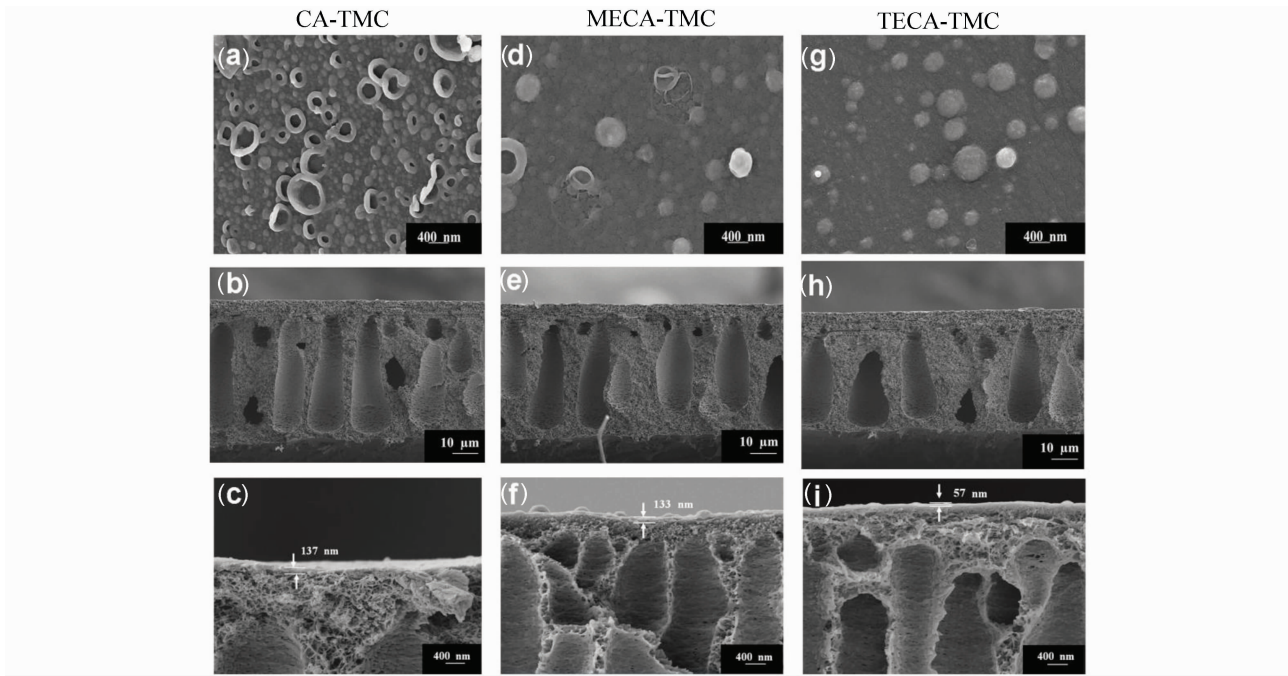


图 2 CA-TMC [(a)~(c)],MECA-TMC[(d)~(f)],TECA-TMC[(g)~(i)]
三种膜表面的扫描电镜图像和截面图

Fig. 2 SEM images of the surface and interface of three membranes, CA-TMC [(a)~(c)],
MECA-TMC [(d)~(f)], and TECA-TMC [(g)~(i)]

如图 3 所示,三种酚衍生物制备的膜表面粗糙度呈现显著差异:邻苯二酚 CA-TMC 膜其均方根值(R_{sm})为 15.5 nm;MECA-TMC 膜 R_{sm} 值为 7.7 nm,TECA-TMC 膜 R_{sm} 值仅为 3.1 nm。这种差异主要源于取代基的空间位阻与分子间相互作用的协同效应。具体而言,邻苯二酚膜的高粗糙

度与其羟基间形成的强氢键网络密切相关。强氢键网络虽能促进分子有序排列,但可能因分子聚集效应导致表面粗糙度增加;而弱氢键网络则可能使分子排列更无序,从而降低表面粗糙度。强氢键作用还可能引发分子链段聚集,形成微相分离结构,进一步加剧表面粗糙度^[18]。对于 4-甲基

邻苯二酚膜,其甲基取代基产生的空间位阻适中,既无法完全抑制分子聚集,也难以促进有序排列,导致分子堆积呈现松散且无序的状态,从而形成中等粗糙度的表面。相比之下,4-叔丁基邻苯二

酚的叔丁基取代基具有最大的空间位阻,显著阻碍了分子间氢键的形成和分子聚集,迫使分子采取更为延伸和有序的结构,最终形成最光滑的膜表面。

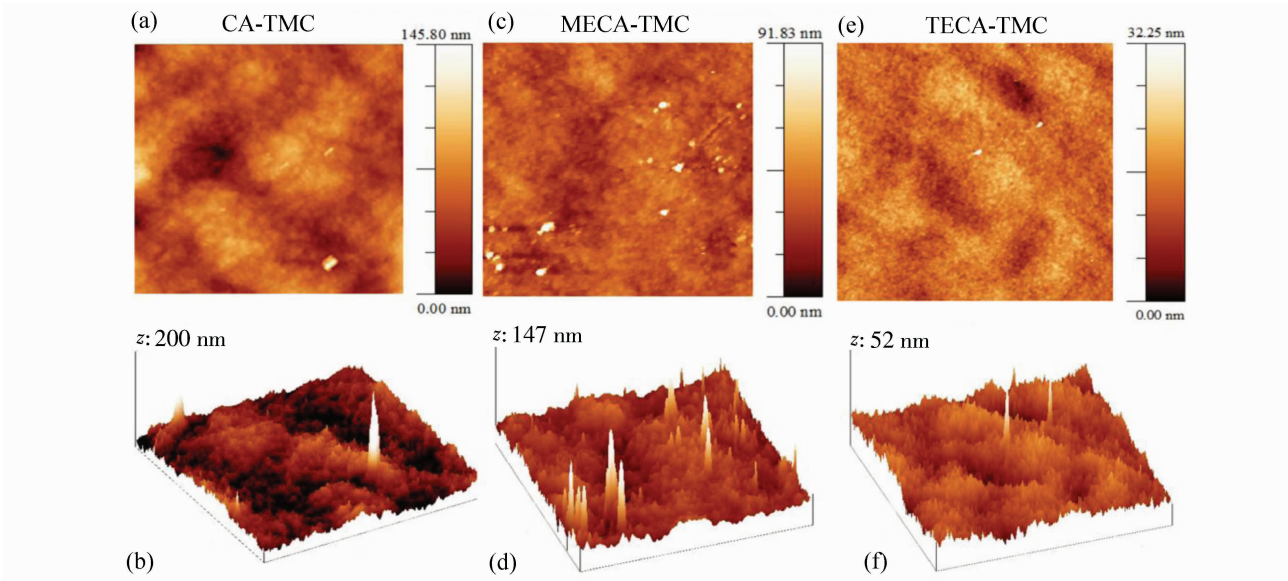


图 3 CA-TMC[(a)、(b)], MECA-TMC[(c)、(d)]和 TECA-TMC [(e)、(f)]三种膜的原子力显微镜图像
Fig. 3 AFM images of three membranes including CA-TMC [(a), (b)], MECA-TMC [(c),(d)], and TECA-TMC [(e), (f)]

2.2 膜的化学性质

采用傅里叶变换红外光谱仪对 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜表面的化学成分进行分析,如图 4 所示。研究结果显示:1 365 cm^{-1} 处的吸收峰是 4-叔丁基邻苯二酚中叔碳原子对称

弯曲的典型特征,证实了 TECA-TMC 中四叔丁基邻苯二酚的存在。在 1 576 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于酰氯水解后羧基的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动; 1 648 cm^{-1} 处的峰对应苯环的弯曲振动; 3 100 cm^{-1} 处的峰源自酚羟基的振动;而 1 743 cm^{-1} 对应 $\text{C}=\text{O}$ 峰的伸缩振动,1 240 cm^{-1} 对应酯基 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, 1 069 cm^{-1} 处的峰为酯键 $\text{C}-\text{O}$ 的单键振动特征峰^[19-20],上述特征峰的出现证明了三种酚均参与了界面聚合反应,与均苯三甲酰氯作用形成了酯基结构。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜表面的元素组成。图 5 展示了三种膜的碳(C 1s)和氧(O 1s)的 XPS 光谱分析结果。在碳的 XPS 光谱中,三种膜的特征峰均出现在 284. 9 eV(对应 $\text{C}-\text{C}$ 键)和 286. 2 eV(对应 $\text{C}=\text{O}$ 键)处;而在氧的 XPS 光谱中,三种膜均在约 533. 5 eV 附近出现了特征峰,这一结合能位置与酯基($-\text{COOR}$)中氧的化学态高度吻合^[21]。酯基的出现是发生界面聚合反应的关键证据,直接证明了三种酚类单体(CA、MECA、TECA)均与均苯三甲酰氯(TMC)在界面处发生了

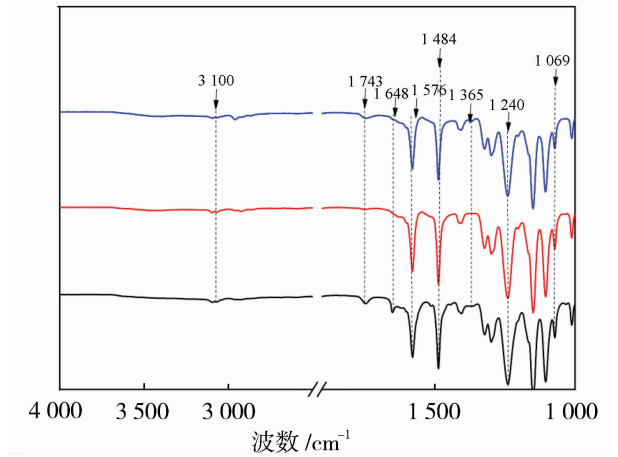


图 4 CA-TMC、MECA-TMC、TECA-TMC 膜的衰减全反射傅里叶变换红外光谱
Fig. 4 The ATR-FTIR spectra of CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC membranes

缩聚反应,生成了聚芳酯活性层。进一步分析膜表面的元素含量,结果显示,主要元素为碳和氧。其中,CA-TMC 膜的碳元素原子分数为 77.53%,氧元素原子分数为 22.41%;MECA-TMC 膜的碳元素原子分数为 78.5%,氧元素原子分数为 21.4%;TECA-TMC 膜的碳元素原子分数最高,达

80.02%,氧元素原子分数最低,为 19.28%。这一元素含量变化趋势与 XPS 光谱中酯基特征峰的信号强度一致,共同印证了界面聚合反应的进行。此外,该结果与傅里叶变换红外光谱表征的酯基的吸收峰相互印证,进一步证实了界面聚合反应的发生。

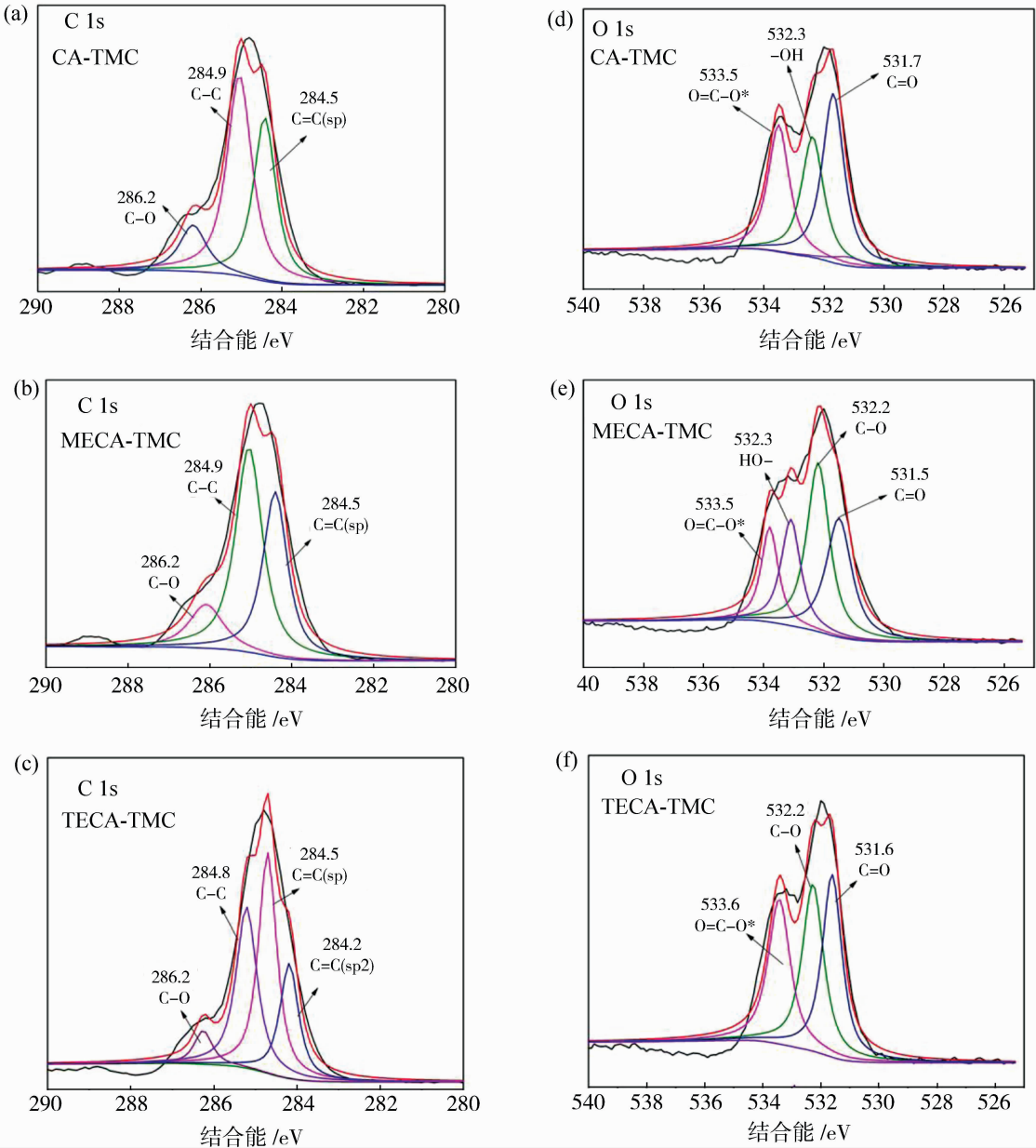


图 5 CA-TMC[(a)、(d)], MECA-TMC[(b)、(e)]和 TECA-TMC[(c)、(f)]膜的 C 1s 和 O 1s XPS 分峰拟合光谱
Fig. 5 Deconvoluted C 1s, and O 1s XPS spectra of CA-TMC [(a),(d)], MECA-TMC [(b),(e)] and TECA-TMC [(c),(f)] membranes

2.3 三种复合膜的接触角

图 6 为聚醚砜基膜、CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜的静态水接触角。可以看出,聚

醚砜基膜的静态接触角约为 70°。由邻苯二酚、4-甲基苯酚、4-叔丁基苯酚制备的 TFC 膜亲水性呈现显著差异,其接触角由大到小排序为:CA-TMC

(84°) < MECA-TMC(92°) < TECA-TMC(105°)。膜亲水性与其表层羟基含量密切相关,邻苯二酚因存在两个相邻的酚羟基(-OH),可通过氢键网络高效结合水分子,作为单体直接参与界面聚合反应后,所得聚酯膜主链保留了高密度的极性羟基,从而赋予其较强的亲水性。对于 4-甲基邻苯二酚聚酯膜,甲基体积较小,对羟基的屏蔽作用有限,但仍会轻微阻碍水分子接触,导致亲水性略低于邻苯二酚聚酯膜。而 4-叔丁基邻苯二酚聚酯膜表现出强疏水性,是由于其体积较大的叔丁基包裹在酚羟基周围形成空间屏障,显著阻碍水分子接近,因此制备的膜具有最高的疏水性。

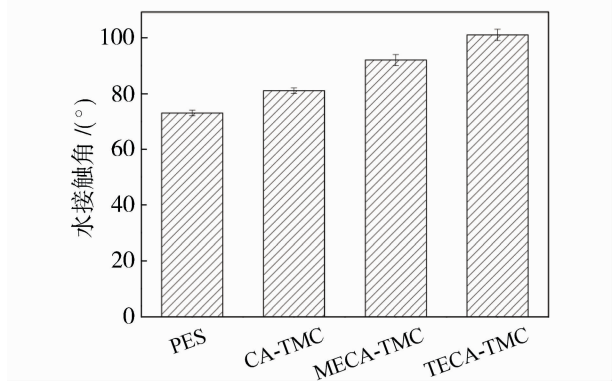


图 6 聚醚砜基膜、CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜的水接触角

Fig. 6 The static water contact angles of PES support, CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC membranes

2.4 三种复合膜的分离性能

图 7 显示 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜对水中 0.01 g/L 考马斯亮蓝的分离性能。测试结果表明,膜的渗透率与其表层物化性能密切相关。渗透率呈现如下顺序:MECA-TMC[32.46 L/(m²·h·MPa)] < TECA-TMC[46 L/(m²·h·MPa)] < CA-TMC[58 L/(m²·h·MPa)]。在截留性能方面,在三种膜中,CA-TMC 的截留率最高约 98.5%,MECA-TMC 截留率约 97.9%,而 TECA-TMC 的截留率最低,仅为 77%。这种差异可能源于取代基产生的空间位阻效应,MECA 额外引入了甲基,而 TECA 则引入了叔丁基,导致在均苯三甲酰氯的界面聚合过程中形成的皮层致密程度存在差异。基于图 6 接触角分析结果,TECA-TMC 膜表现出最大的接触角值,理论上其表面亲水性应显著增强,进而预期获得更高的渗透率。然而,实际测试数据显示,TECA-TMC 膜的渗透率反

而高于 MECA-TMC 膜。这一现象可归因于 TECA-TMC 膜活性层皮层的结构疏松性,其较低的致密程度有效降低了传质阻力,从而抵消了亲水性对渗透率的正向影响。因此,对反渗透膜渗透率的准确预测需综合考量表面亲水性与皮层致密程度这两个关键结构参数,二者协同作用决定了膜的实际分离性能。

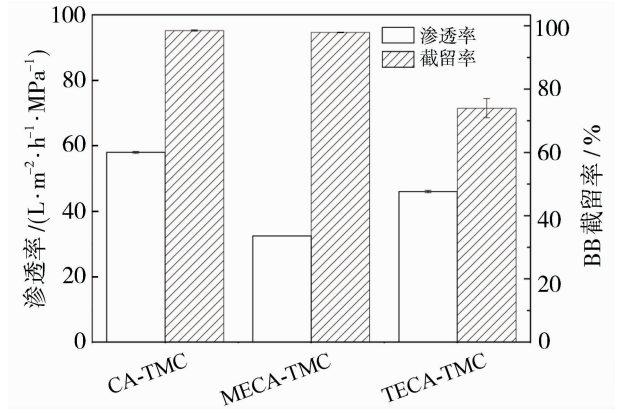


图 7 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 的膜对水中 0.01 g/L 考马斯亮蓝的分离性能

Fig. 7 The performance of membranes including CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC for a 0.01 g/L BB in water

2.5 三种复合膜的表面性能

图 8 显示三种膜在不同 pH 条件下的 Zeta 电位。由图 8 可以看出,在中性条件下,所有膜均呈现负电荷特性,这主要源于膜材料中酰氯基团的水解作用生成的羧酸基团。其中,膜 CA-TMC 的表面电负性最强,而膜 TECA 的电负性最弱。取代基的电子效应可能是导致膜电位差异的关键因素:羟

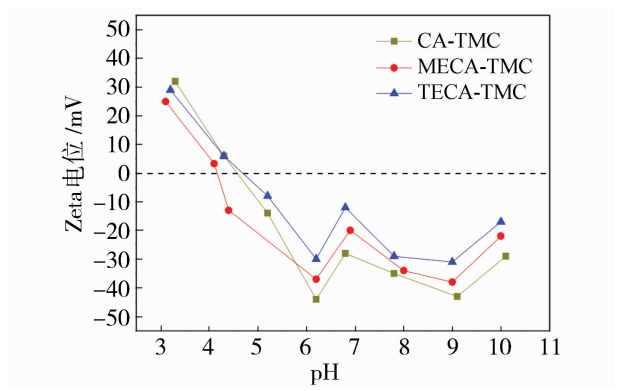


图 8 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 的膜表面的 Zeta 电位

Fig. 8 The Zeta potential of CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC membranes surface

基因强供电子能力使膜电位升高,甲基(MECA 中)次之,而叔丁基(TECA 中)因弱供电子能力导致膜电位最低。

2.6 三种复合膜的耐溶剂性能

图 9 为 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜在四氢呋喃(THF)、氮氮二甲基乙酰胺(DMAC)、甲醇、乙酸乙酯和氮氮二甲基甲酰胺(DMF)中的溶胀率。可以看出,三种膜中,CA-TMC 膜的溶胀度最高,TECA-TMC 膜的溶胀度略低于 CA-TMC 膜。相比之下,MECA-TMC 膜在所有五种测试溶剂[四氢呋喃(THF)、丙酮、甲醇、乙酸乙酯和 DMF]中的溶胀度均明显低于其他两种膜。膜在不同溶剂中的溶胀行为差异主要源于酚类单体的分子结构特征及其与溶剂的相互作用机制。首先,酚类单体的空间构型直接影响交联网络的密度。例如,刚性的螺旋结构的酚类单体(如 5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋双茚满 TTSBI)扭曲的空间位阻效应会抑制聚合物链段的运动,从而具有较高的稳定性^[22],而 CA-TMC 膜与其他两种膜比空间位阻较小,从而溶胀度较高。其次,溶剂极性匹配也是一个关键因素。例如,甲

醇、DMAc、DMF 等质子性溶剂易与含羟基/羧基的膜形成氢键,导致酚膜显著膨胀;而 THF 等非极性溶剂对芳香环致密膜的截留率更高^[23]。此外,乙酸乙酯的中等极性会导致部分交联体系(如 MECA-TMC)发生选择性溶胀,这与酯基和聚合物链之间的偶极相互作用有关。

2.7 MECA-TMC 复合膜的分离性能表征

鉴于 MECA-TMC 膜在四氢呋喃溶剂中的优异耐受性,考察了 MECA-TMC 膜在四氢呋喃中对考马斯亮蓝的分离性能,以探索其在四氢呋喃体系中的潜在应用。如图 10 所示,通过调节 MECA 单体浓度,研究其对膜性能的影响。结果显示:当 MECA 浓度为 0.5%(质量浓度)时,膜截留率低至 52%,渗透率为 57 L/(m²·h·MPa);随着质量浓度提升至 2%,截留率显著提高至 98%,但渗透率降至 36 L/(m²·h·MPa)。继续增加浓度,截留率虽有小幅上升,但渗透率进一步降低到 29 L/(m²·h·MPa)。这一现象源于单体浓度增加导致膜密度和厚度增大,从而提升截留能力,但过厚的膜结构会阻碍溶剂渗透,使渗透性下降。

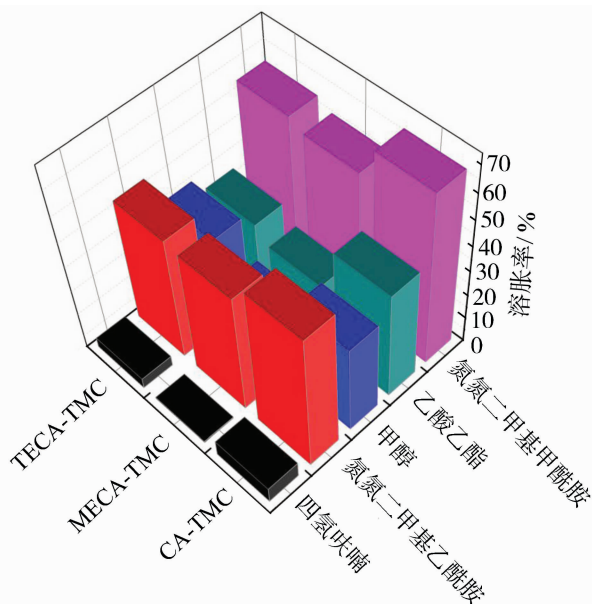


图 9 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜在四氢呋喃(THF)、氮氮二甲基乙酰胺(DMAC)、甲醇、乙酸乙酯和氮氮二甲基甲酰胺(DMF)中的溶胀率
Fig. 9 The swelling degree of membranes including CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC in THF, acetone, methanol, ethyl acetate and DMF

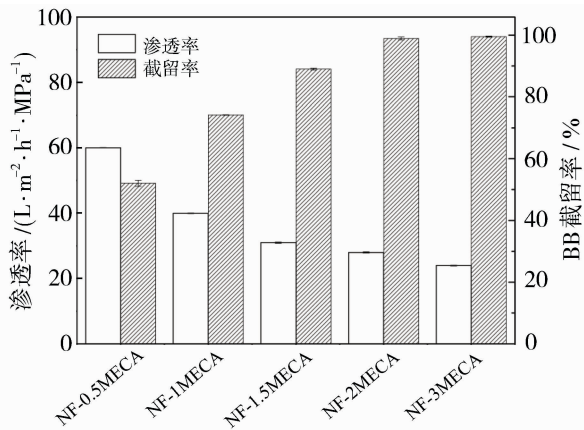


图 10 不同质量浓度 MECA(0.5%、1%、1.5%、2%、3%)的 MECA-TMC 膜在 0.01 g/L BB 的 THF 溶液中的性能

Fig. 10 The performance of MECA-TMC membranes with different MECA mass concentrations (0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%) for a 0.01 g/L BB in THF solution

如图 11 所示,在 36 h 耐溶剂膜稳定性测试中,MECA-TMC 膜展现出优异的长期稳定性。测试初期,渗透率从初始的 36 L/(m²·h·MPa)略微下降至 35 L/(m²·h·MPa),这一轻微变化主要源于压力作用下膜结构的自然压实。值得注意的是,渗透率下降仅发生在测试开始的适应期(约 2~4 h),

随后便进入稳定状态。在连续分离 36 h 后,渗透率稳定在 34 L/(m² · h · MPa)左右,波动幅度在 ±0.5 L/(m² · h · MPa)以内,印证了膜材料结构的稳定性。此外,测试全程中截留率始终维持在 97.8%~98.2%区间,表明其分离性能同样稳定。

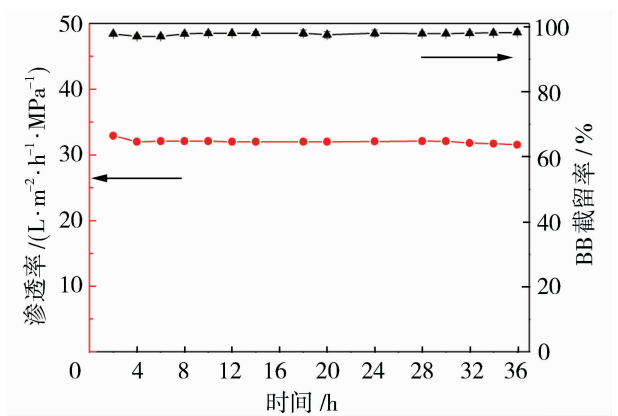


图 11 MECA-TMC 膜对 0.01 g/L BB 的 THF 溶液的 36 h 分离性能

Fig. 11 The 36 hours separation performance of MECA-TMC for a 0.01 g/L BB in THF solution

通过过滤和分离不同分子量的中性有机分子聚乙二醇(PEG200、PEG300、PEG400、PEG600,质量浓度均为 2.0 g/L,操作压力 0.2 MPa),结合紫外-可见光谱法测定浓度,获得了纳滤膜 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 的孔径分布,结果如图 12 所示。结果显示,CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 三种膜的平均孔径为分别为 0.23、0.31 和 0.40 nm。这与三种膜的实际分离表现一致。另外,进一步表征 NF-2 MECA 在四氢

呋喃体系中的分离性能,对亚甲基蓝(分子量 373.86 Da)的截留率达 68%,随着染料分子量的增大,膜的截留效果也进一步增加。

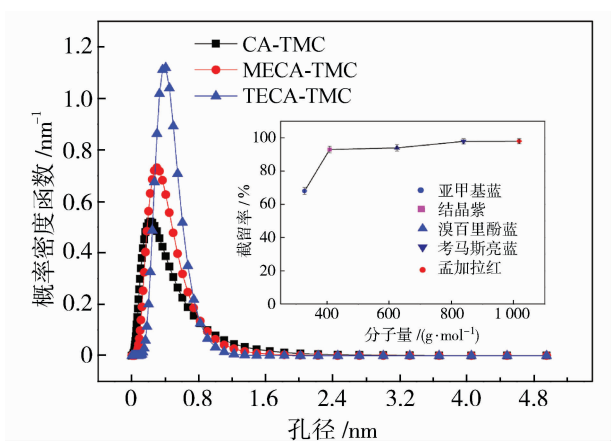


图 12 CA-TMC、MECA-TMC 和 TECA-TMC 膜的孔径分布,以及对亚甲基蓝(MB,373.86 Da)、结晶紫(CV,407.94 Da)、刚果红(CR,696.68 Da)、溴百里酚蓝(BTB,624 Da)、亮蓝 R-250(BB,854 Da)和玫瑰红(RB,1 017 Da)等染料的截留率

Fig. 12 Pore size distribution of membranes including CA-TMC, MECA-TMC and TECA-TMC and rejection of dyes including Methylene blue(MB, 373.86 Da), rystal violet(CV, 407.94 Da), Congo red(CR, 696.68 Da), Bromothymol Blue (BTB,624 Da)Brilliant Blue R-250 (BB,854 Da)and Rosebengal (RB, 1 017 Da)

表 1 为本研究合成的 MECA-TMC 膜与文献中报道的耐溶剂有机复合膜在四氢呋喃中的分离效率比较。可以看出,本研究合成的 MECA-TMC 膜在 THF 中的分离性能与上述文献报道相当。

表 1 一些文献中报道的耐溶剂复合有机纳滤膜在四氢呋喃中的分离效率比较

Table 1 A comparison of separation efficiency of OSN membranes in THF that have been reported in some literature

分离膜	渗透率/(L · m ⁻² · h ⁻¹ · MPa ⁻¹)	溶质	分子量/(g · mol ⁻¹)	截留率/%	文献
4,4'-氧代二苯胺	4.5	结晶紫	1 017	96	[24]
聚乙二醇等离子体	2	孟加拉红	1 017	93	[25]
聚醚醚酮	>10	苯乙烯	800	90	[26]
聚酰胺	>21	芳香单体	500	85	[27]
MECA	>30	结晶紫	407	>98	本研究

3 结论

本研究以聚醚砜为基膜,通过邻苯二酚(CA),4-甲基邻苯二酚(MECA)和 4-叔丁基邻苯二酚(TECA)三种多酚单体与 TMC 的界面聚合反应,成功制备了聚酯型薄皮层复合膜。研究表明,单体

类型对膜的分离性能、表面形貌、及亲疏水性具有显著调控作用。其中,MECA-TMC 体系制备的膜展现出优异的稳定性,在四氢呋喃(THF)溶剂中实现 36 L/(m² · h · MPa)的渗透率及 98%的截留率,该膜材料在四氢呋喃体系中兼具高分离效率与长期运行稳定性,为工业级有机溶剂分离特别是四氢呋喃

体系的分离提供了极具潜力的解决方案。

参考文献:

- [1] 王文奇,陈义浩,李文鹏,等. 有机溶剂纳滤在石油化工中的应用进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 243-250.
- [2] Verbeke R, Nulens I, Thijs M *et al.* Solutes in solvent resistant and solvent tolerant nanofiltration: How molecular interactions impact membrane rejection[J]. J Membr Sci, 2023, 677: 121595.
- [3] Li J, Cheng W, Wang H, *et al.* Reverse osmosis and nanofiltration processes in industrial wastewater treatment: The recent progress, challenge, and future opportunity[J]. Sep Purif Technol, 2025, 362: 131687.
- [4] Toh Y, See H, Lim F W, *et al.* Polymeric membranes for nanofiltration in polar aprotic solvents[J]. J Membr Sci, 2007, 301: 3-10.
- [5] Chen Y, Niu Q J, Hou Y, *et al.* Effect of interfacial polymerization monomer design on the performance and structure of thin film composite nanofiltration and reverse osmosis membranes: A review [J]. Sep Purif Technol, 2024, 330: 125282.
- [6] Wang C, Park M J, Seo D H, *et al.* Recent advances in nanomaterial-incorporated nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration [J]. Sep Purif Technol, 2021, 268: 118657.
- [7] Vanherck K, Vandezande P, Aldea S O, *et al.* Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents [J]. J Membr Sci, 2008, 320: 468-476.
- [8] Fan K M, Liu Y, Wang X, *et al.* Comparison of polyamide, polyesteramide and polyester nanofiltration membranes: Properties and separation performance [J]. Sep Purif Technol, 2022, 297: 121579.
- [9] Yao Y, Zhang P, Sun F, *et al.* More resilient polyester membranes for high-performance reverse osmosis desalination[J]. Science, 2024, 384(6693): 333-338.
- [10] 张全合,刘大朋,洪耀良. 麦芽糖醇基聚酯复合纳滤膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 133-142.
- [11] Villalobos L F, Huang T, Peinemann K V, *et al.* Cyclodextrin films with fast solvent transport and shape-selective permeability [J]. Adv Mater, 2017, 29(26): 1606641.
- [12] Yang L, Zhang X, Rahmatinejad J, *et al.* Triethanolamine-based zwitterionic polyester thin-film composite nanofiltration membranes with excellent fouling-resistance for efficient dye and antibiotic separation[J]. J Membr Sci, 2023, 670: 121355.
- [13] Michaels A S. Analysis and prediction of sieving curves for ultrafiltration membranes: A universal correlation [J]. Sep Sci Technol, 2006, 15(6): 1305-1322.
- [14] Singh S, Khulbe K, *et al.* Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy [J]. J Membr Sci, 1998, 142(1): 111-127.
- [15] Yuan F, Wang Z, Yu X, *et al.* Visualization of the formation of interfacially polymerized film by an optical contact angle measuring device[J]. Phys Chem, 2012, 116(21): 11496-11506.
- [16] Akther N, Daer S, *et al.* Effect of flow rate, draw solution concentration and temperature on the performance of TFC FO membrane, and the potential use of RO reject brine as a draw solution in FO-RO hybrid systems[J]. Desalin Water Treat, 2018, 136: 65-71.
- [17] Freger V, *et al.* Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization [J]. Langmuir, 2003, 19: 4791-4797.
- [18] Chen J, Ma Y, *et al.* Transparent high-performance supramolecular plastics operating in all-weather environments[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(11): 2212564.
- [19] Hai Y, Zhang J, Shi C, *et al.* Thin film composite nanofiltration membrane prepared by the interfacial polymerization of 1, 2, 4, 5-benzene tetracarbonyl chloride on the mixed amines cross-linked poly(ether imide) support [J]. J Membr Sci, 2016, 520: 19-28.
- [20] 王宗明. 实用红外光谱学[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1982: 15-18.
- [21] Zhou A, Shi C, He X, *et al.* Polyarylester nanofiltration membrane prepared from monomers of vanillic alcohol and trimesoyl chloride [J]. Sep Purif Technol, 2018, 193: 58-68.
- [22] Jimenez-Solomon M F, Song Q, Jelfs K E, *et al.* Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization [J]. Nat Mater, 2016, 15: 760-767.
- [23] Li S L, Chang G, Huang Y, *et al.* 2,2'-Biphenol-based ultrathin microporous nanofilms for highly efficient molecular sieving separation [J]. Angew Chem Inter Ed, 2022, 61: e202212816.
- [24] Zhang Z, Fan K, Liu Y, *et al.* A review on polyester and polyester-amide thin film composite nanofiltration membranes: Synthesis, characteristics and applications [J]. Sci Total Environ, 2023, 858: 159922.

- [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