DOI:10.3969/j.issn.1671-024x.2026.04.002

PVP 调控 PSE 基正渗透复合膜的制备及其性能

张煦显[1],李承凯[2,3],李佩佩[2,3],王 薇[2,3],许白羽[4],周林超[4]
(1. 中国石油蓝海新材料(通州湾)有限责任公司 PMT4 部,江苏 南通 226300; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院,天津 300387; 3. 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室,天津 300387; 4. 德蓝水技术股份有限公司,乌鲁木齐 830000)

摘 要: 为阐明水相添加剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的分子质量及添加量对聚哌嗪酰胺(PPA)选择层形成与正渗透性能的调控作用,基于界面聚合(IP)技术,以 S-PES/PSE 超滤膜为支撑基底,以哌嗪(PIP)作为水相单体,三甲酰氯(TMC)作为有机相单体,制备了 PPA/S-PES/PSE 复合型正渗透膜,重点考察了 PVP(K15、K30 和 K90)分子质量及 PVP(K30)添加质量分数对水相黏度、PIP 扩散行为、膜形貌、表面粗糙度、润湿性、PPA 层交联程度和正渗透(FO)性能的影响。结果表明:PVP 通过提高水相黏度并降低 PIP 向有机相的扩散速率,调节界面聚合反应和 PPA 层微结构;在相同添加量下,PPA/S-PES/PSE 复合型正渗透膜的水通量随 PVP 分子质量增加而提高,而盐选择性呈非单调变化;当 PVP(K30)的质量分数为 0.5%时该复合膜在水通量与盐选择性之间取得较优平衡,水通量达到 12.8 L/(m²·h),盐通量降至 0.459 268 mg/(m²·h)。

关键词: PPA/S-PES/PSE 复合型正渗透膜;界面聚合;正渗透膜工艺;聚乙烯吡咯烷酮;聚酰胺层改性
中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2026)04-0009-11

Fabrication and properties of PVP-modified PSE forward-osmosis composite membranes

Zhang Xuxian[1], Li Chengkai[2,3], Li Peipei[2,3], Wang Wei[2,3], Xu Baiyu[4], Zhou Linchao[4]
(1. PMT4 Department, PetroChina Blue Ocean New Materials (Tongzhou Bay) Co., Ltd., Nantong 226300, Jiangsu Province, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. Delan Water Technology Co., Ltd., Urumqi 830000, China)

Abstract: To elucidate how the molecular weight and dosage of polyvinylpyrrolidone (PVP), an aqueous-phase additive, regulate the formation of the poly(piperazine-amide) (PPA) selective layer and the forward-osmosis (FO) performance, PPA/S-PES/PSE thin-film composite FO membranes were fabricated via interfacial polymerization (IP). An S-PES/PSE ultrafiltration membrane was employed as the support substrate, with piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) serving as the aqueous- and organic-phase monomers, respectively. The effects of PVP molecular weight (K15, K30, and K90) and the mass fraction of PVP K30 on aqueous-phase viscosity, PIP diffusion behavior, membrane morphology, surface roughness, wettability, the crosslinking degree of the PPA layer, and FO performance were systematically investigated. The results demonstrated that PVP increased the viscosity of the aqueous phase and reduced the diffusion rate of PIP into the organic phase, thereby regulating the interfacial polymerization reaction and the microstructure of the PPA layer. At a fixed PVP dosage, the water flux of PPA/S-PES/PSE thin-film composite FO membranes increased with increasing PVP molecular weight, whereas salt selectivity exhibited a non-monotonic variation. When the mass fraction of PVP (K30) was 0.5%, the composite membrane achieved a favorable balance between water permeability and salt selectivity, delivering a water flux of 12.8 L/(m²·h) and a reverse salt flux as low as 0.459 268 mg/(m²·h).

收稿日期: 2026-04-27
基金项目: 新疆自治区“两区”院士专项(2022LQ02002);乌鲁木齐市科技计划项目(B231017012)
第一作者: 张煦显(1971—),男,高级工程师,主要研究方向为炼化、精细加工、分离纯化。E-mail:15041905617@163.com
通信作者: 王 薇(1971—),女,博士,教授,主要研究方向为先进分离膜制造及应用技术研究。E-mail:wangweitjgd@163.com

Key words: PPA/S–PES/PSE composite FO membrane; interfacial polymerization; FO membrane process; polyvinyl pyrrolidone; polyamide layer modulation

正渗透(FO)作为一种新兴的膜分离技术,具有能耗低、效率高且环保等优势,在海水淡化、选择性分离、净化和浓缩等领域的应用日益受到关注[1-4]。与超滤、纳滤和反渗透等传统的压力驱动型膜工艺相比,正渗透无需外部水压驱动。相反,它完全依赖于高浓度汲取液产生的渗透压梯度,驱动水从进料液向抽取侧自发迁移,从而有效减轻了膜污染[5-9]。

在正渗透膜中,以二胺和酰氯通过界面聚合形成聚酰胺(PA)选择层的薄膜复合(TFC)膜,因具有良好的分离性能和结构稳定性而受到广泛关注。此类膜通常由多孔支撑层及其表面的超薄 PA 选择层组成[10-11]。在界面聚合过程中,水相中的二胺单体(如哌嗪或间苯二胺)与有机相中的酰氯单体(如三甲酰氯)迅速反应,从而快速形成 PA 层[12-13]。但该界面聚合反应不可逆且反应速率极快,使得 PA 层微结构的精确调控仍具有挑战性,并进一步影响膜的整体性能。因此,通过调节界面聚合工艺来优化膜结构,以提高通量和分离效率,已成为分离膜研究领域的主要焦点[14-16]。

在界面聚合反应中,可在水相中引入多种添加剂以调控反应过程,并优化所得 PA 层的结构与性能。这些添加剂通过改变油–水界面的表面张力,进而影响反应位点处单体的扩散速率和分布。因此,可根据不同性能需求与功能目标选择适当添加剂,从而实现对 PA 层结构与性能的有效调控[17-18]。目前,超细颗粒[19]、纳米材料[20-23]、聚合物添加剂[24]以及共溶剂[25-26]等多种物质已被引入水相以调控界面聚合过程。这些添加剂能够通过影响单体扩散行为与界面反应速率,进一步改变 PA 层的微观结构与表面形貌,例如形成图灵结构[24]、纳米结构[27]以及超薄平滑层[28]等,从而提升 TFC 膜的渗透性能与选择性。然而,将纳米材料作为添加剂引入水相,在聚合物基体与纳米材料之间的界面相容性方面存在挑战[29-31]。此外,向水相中引入聚合物添加剂可能导致交联不足,这可能是由于封端分子影响了官能团的反应性所致,进而阻碍了结构优化的 PA 网络的形成[31-33]。因此,选择一种无毒且易于获得的化学物质作为调节界面聚合(IP)反应的添加剂至关重要,对于构建简便高效的反应体系而言尤为关键。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为一种广泛应用的非离子聚合物材料,因其优异的水溶性和卓越的成膜能力,在膜制备与改性领域备受关注。PVP 通常被用作超滤或微滤膜制备中的成孔添加剂。它通过调节膜形成过程中的相反转过程来提高膜通量,从而促进多孔结构的形成[34-35]。与传统的相反转过程相比,PVP 在 TFC 膜制备中的作用机制要复杂得多[36-37]。一方面,以 PVP 作为成孔剂制备的基底层呈现出更大的孔隙结构。孔径的增大有利于胺单体在膜孔内积聚,从而促进其反应,并有助于形成更薄且更均匀的 PA 层[36-38]。另一方面,残留在基膜表面的 PVP 可能影响胺单体在界面处的分布。当 PVP 含量过高时,它会改变胺单体在水相中的扩散和分布,最终导致 PA 层变薄[36,39]。尽管 PVP 既作为基膜的成孔剂,又作为界面聚合(IP)反应前基底表面胺单体分布的调控剂被广泛研究,但其在 IP 过程中作为水相添加剂的具体作用尚未得到系统研究,PVP 链长和混合浓度对 PA 层性能的影响仍不明确。

基于此,本文采用界面聚合方法制备了聚哌嗪酰胺/磺化聚醚砜/聚硫酸酯(PPA/S–PES/PSE)复合超滤膜,以磺化 S–PES/PSE 超滤膜作为支撑层,哌嗪(PIP)和三甲酰氯(TMC)分别作为水相和有机相单体;根据膜厚度、拉伸溶液的类型和浓度、操作模式以及进料流速对超滤过程进行了评估;将 3 种分子质量不同的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加到哌嗪(PIP)水溶液中,系统研究了 PVP 分子质量对 PIP 扩散速率、水相黏度、正渗透(FO)性能及膜形态的影响,以确定最适合进一步优化的 PVP;在此基础上,考察了 PVP 浓度对 FO 性能的影响,以确定制备高性能复合 FO 膜的最佳添加量。

1　实验部分

1.1　原料、试剂与仪器

主要原料与试剂包括:哌嗪(PIP,99.5%)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)、氯化镁($MgCl_2$)、硫酸镁($MgSO_4$)、氯化锂(LiCl)、氯化钾(KCl),上海阿拉丁试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP:K15,10 ku;K30,40 ku;K90,360 ku),天津广富化学研究所;实验用去离子水、S–PES/PSE 超滤膜(基膜),实验室自制。

主要仪器包括:Elcometer 3400 型自动涂膜机,英国 Elcometer 公司;Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜(FE–SEM),日本日立高新技术公司;SCD005 型离子溅射仪,瑞士 BAL–TEC 公司;Dimension Icon 型原子力显微镜(AFM),德国 Bruker 公司;DSA30S 型接触角测量仪,德国 KRÜSS 公司;Nexsa G2 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),英国 Thermo Fisher Scientific 公司;DDSJ–308F 型电导率仪,上海仪电科学仪器股份

有限公司;HAAKE Mars 60 型旋转流变仪，德国 Thermo Fisher Scientific 公司;UV–1900i 型紫外–可见分光光度计,日本岛津公司。

1.2　S–PES/PSE 超滤膜的制备

采用非溶剂诱导相分离(NIPS)法,使用 Elcometer 3400 型自动涂膜机制备不同 PSE 质量分数(14%、15%、16%、17%和 18%)及不同 PEG–600 质量分数(6%、7%和 8%)的 PSE 超滤膜。将 PSE 和 PEG–600 溶解在二甲基乙酰胺(DMA)中,加热至 80 ℃,形成均匀的浇铸溶液;消泡后,在 25 ℃下使用浇铸刀将薄膜浇铸在玻璃板上,立即浸入去离子水凝固槽中,直到其脱离;随后取出膜片,置于新鲜去离子水中以彻底去除残留溶剂。S–PES/PSE 复合超滤膜的制备方法与 PSE 超滤膜相同,仅需添加质量分数为 0~10%的 S–PES。

1.3　正渗透膜的制备

采用界面聚合法,在 S–PES/PSE 超滤膜基膜上制备 PPA/S–PES/PSE 复合正渗透膜。在进行 IP 反应之前,需分别制备水相和有机相溶液。水相由溶有质量分数 1.5% 哌嗪(PIP)的去离子水构成,而有机相则含有溶于己烷、质量分数为 0.3%的 TMC。首先,将基膜浸入去离子水中一段时间,以去除表面杂质;然后将其固定在玻璃板上,使用辊筒去除膜表面的多余水分;将基膜浸入质量分数为 1.5% 的 PIP 水溶液中 5 min，用辊筒去除多余溶液后，将 TMC/己烷溶液倒在膜表面并反应 10 min;将多余的有机溶液弃入废液容器,并将膜在室温下风干;将膜保存在去离子(DI)水中以备后续使用。

PVP 改性 PPA/PSE 复合正渗透膜的制备方法与 PPA/S–PES/PSE 复合正渗透膜相同,只是将 PVP 添加到了 PIP 水溶液(即水相)中,整体界面聚合过程如图 1 所示,将该膜命名为 PVP(Kx–y)。其中,Kx 为 PVP 型号,与 PVP 的分子质量有关;y 与 PVP 质量分数有关,如制备过程中添加了质量分数为 0.5%的 K15 型 PVP,则将该改性膜命名为 PVP(K15–0.5)。

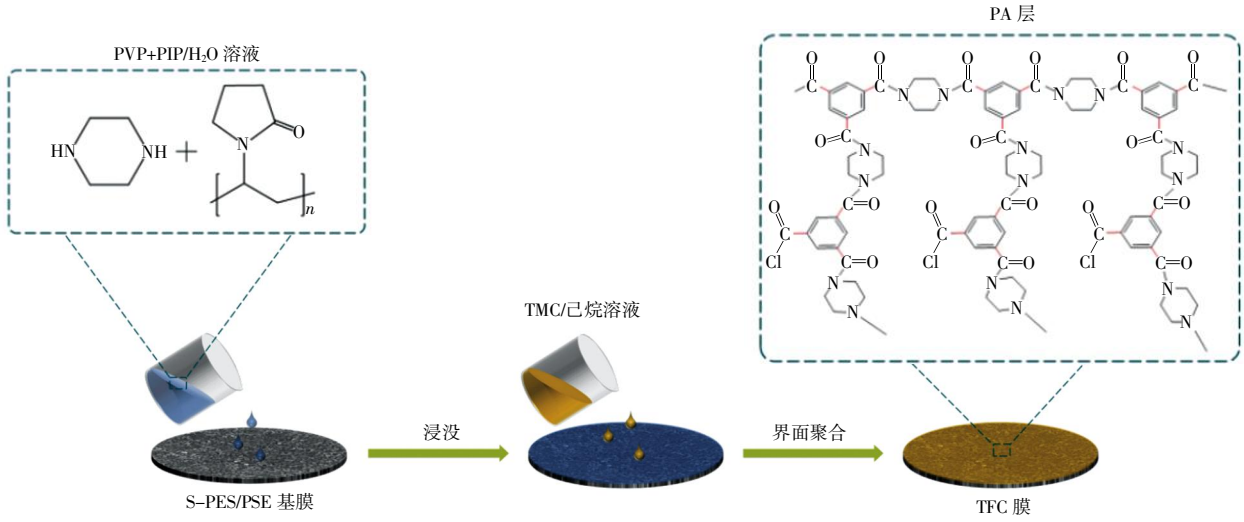


图 1　PVP 改性 TFC 膜制备示意图

Fig.1　Schematic diagram of PVP–modulated TFC membrane preparation

1.4　性能测试与结构表征

(1) 表面形貌观察：采用 Regulus 8100 型冷场发射扫描电子显微镜(FE–SEM)观察膜的表面和横截面形态，所有干燥样品均在液氮中淬断，随后使用 SCD005 型离子溅射仪溅射一层薄的金–钯复合层;采用原子力显微镜(AFM)在 ScanAsyst 模式下测定膜表面的粗糙度。

(2) 表面性质测定:采用 DSA300S 型接触角测量仪测量膜的水接触角(WCA);膜样品在真空条件下干燥,采用 Nexsa G2 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 TFC 膜的化学组成。

(3) 膜克重测定：使用精密膜取样器切割出直径为 113 mm 的圆形膜样品,确保边缘干净且无损伤;将样品置于预校准的电子天平上进行称重,每种膜测试 5 次,取平均值。

(4) 黏度测试:使用 HAAKE Mars 60 型旋转流变仪测定浇铸溶液的黏度,剪切速率 27.9 s^{-1},温度 25 ℃;将不同分子质量的 PVP 加入 PIP 溶液中,经 30 min 超声处理后形成均匀混合物,测定该混合溶液的黏度。

(5) PIP 扩散率的测量:为了确定 PVP 是否会影响 PIP 单体从水相向油相(己烷)的扩散速率,参照先前报道的方法[40],使用 UV–1900i 型紫外–可见分光光度计进行扩散实验。将 PIP 水溶液和 TMC/己烷溶液依次注入定制的试管中,仅允许紫外光通过水/油界面上

方的狭窄间隙。使用紫外–可见分光光度计，以 5 s 为间隔记录 PIP 在 260 nm 波长下的吸光度随时间的变化。

（6）正渗透膜性能测试：利用图 2 所示正渗透（FO）装置评估膜的性能，将去离子水和 2 mol/L Na_2CO_3 溶液分别用作进料液（FS）和汲取液（DS），在“活性层朝向进料液（AL–FS）”配置下进行渗透实验。

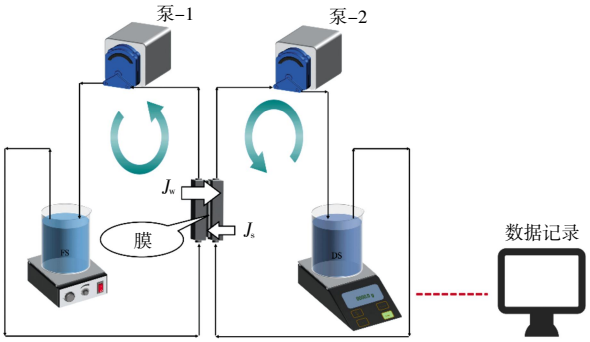


图 2　正渗透膜系统示意图

Fig.2　Schematic diagram of forward–osmosis system

通过电导率仪定期监测进料溶液（FS）的盐浓度，并使用电子天平连续记录质量变化。分别计算纯水通量 J_w（L/(m²·h)）、反向盐通量 J_s（g/(m²·h)）和盐通量比 R_J，以评估正渗透过程的性能：

$$J_w = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A_m \cdot t} \tag{1}$$

$$J_s = \frac{\Delta(C_t + V_t)}{A_m \cdot \Delta t} \tag{2}$$

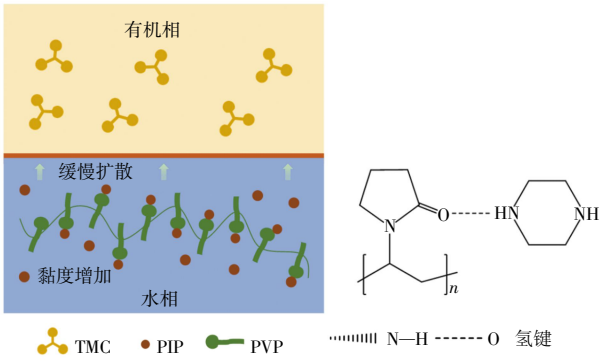
$$R_J = \frac{J_s}{J_w} \tag{3}$$

式中：Δm 表示在预定渗透时间 Δt（h）内，渗出液（DS）的质量变化（kg）；A_m 表示有效过滤面积（m²）；C_t 和 V_t 分别表示试验过程中进料液（FS）的 Na_2CO_3 浓度和体积变化。

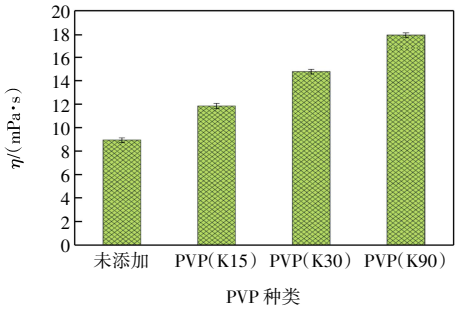
2　结果与讨论

2.1　PVP 在水相中的作用

PVP 是一种水溶性聚合物[40–41]，将其加入水相中会增加溶液黏度，如图 3 所示。由图 3 可以看出，在水相中，PVP 可与哌嗪化合物形成 N—H···O 氢键，进一步提高了溶液黏度；PVP 质量分数均为 0.50%时，随着 PVP 聚合物链长度的增加，溶液黏度也会随之升高[36,42]。已有研究指出，水相的高黏度会阻碍 PIP 的扩散[24]，从而导致单体供给速率降低及反应区变窄[43–44]。这些效应促进了界面附近单体的更均匀分布，从而导致更均匀的IP 反应。PVP 对水相中 PIP 扩散系数的影响如图 4 所示，拟合曲线的斜率代表哌嗪的扩散速率。



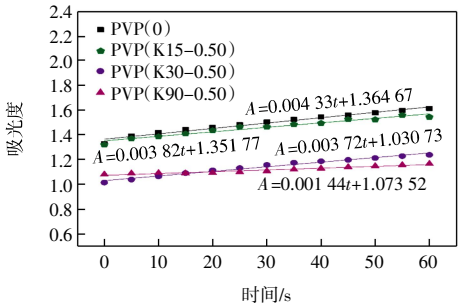
（a）PVP 在水相中



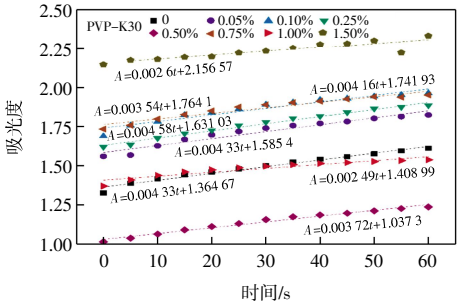
（b）不同种类 PVP 对水相黏度的影响

图 3　添加 PVP 对水相黏度的影响

Fig.3　Effects of PVP addition on aqueous phase viscosity



（a）PVP 链长的影响



（b）PVP 质量分数的影响

图 4　添加 PVP 对水相中 PIP 扩散系数的影响

Fig.4　Effects of PVP addition on PIP diffusion coefficients in aqueous phase

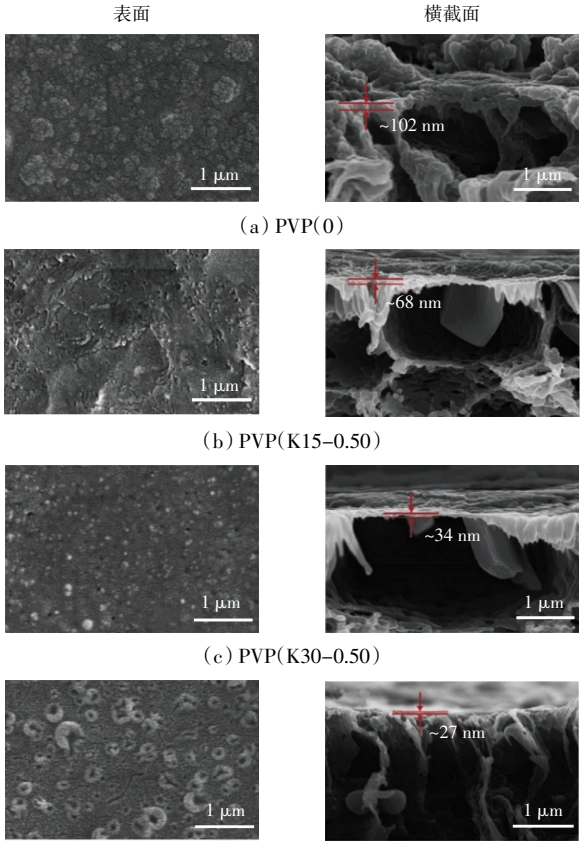
由图 4 可以看出，向水相中添加 PVP 会降低哌嗪的扩散速率，且长链 PVP 造成的降低幅度比短链 PVP更为显著；PVP 质量分数为 0.50%时，哌嗪的扩散速率最

低；此外,PVP 与哌嗪氨基基团之间的范德华力进一步降低了哌嗪的扩散速率。这种降低导致进入反应区的单体供应减少,从而使反应区域变窄。因此,单体在界面附近分布得更加均匀,进而提高了 IP 反应的均匀性。

2.2　膜表面形貌

2.2.1　不同分子质量

PVP 的掺入显著影响了膜的表面形态,掺入不同分子质量 PVP 的改性膜表面和横截面的 SEM 图像如图 5 所示。



(a) PVP(0)　(b) PVP(K15–0.50)　(c) PVP(K30–0.50)　(d) PVP(K90–0.50)

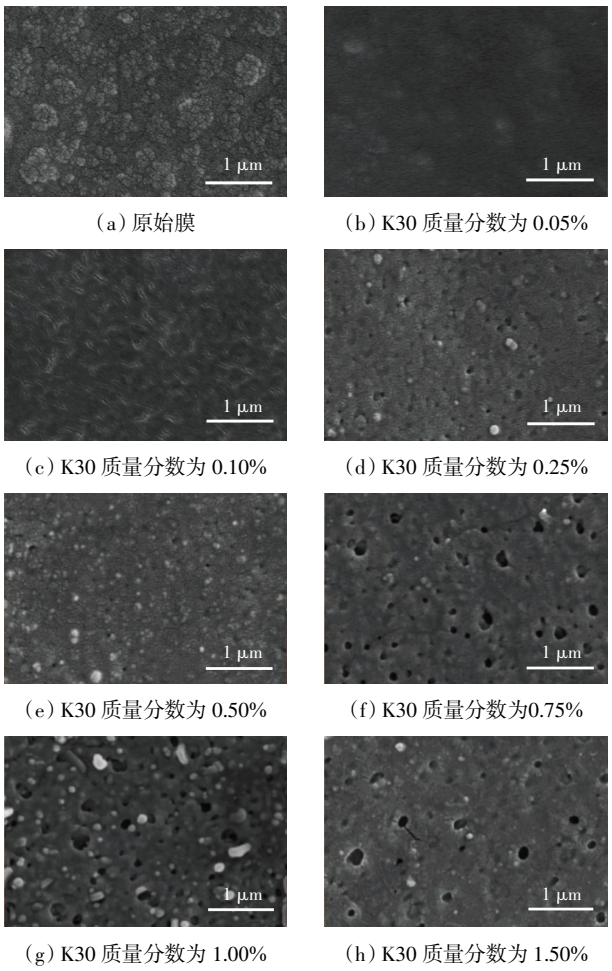
图 5　添加不同分子链长度 PVP 后改性膜的 SEM 照片

Fig.5　SEM photos of modified membranes with PVP of different molecular chain lengths

由图 5 可以看出:未添加 PVP 的原始膜表面呈现出 PA 层的典型结节状形态，这通常归因于界面聚合过程中单体的快速扩散及其快速反应。随着所添加 PVP 链长度的增加，膜表面 PA 层的结节状结构逐渐减少,表面变得越来越平坦、光滑。这是由于添加 PVP 降低了哌嗪单体的扩散速率,导致哌嗪在界面附近分布更均匀,并提高了界面聚合反应的均匀性,从而形成了更平滑的 PA 层。然而,PVP(K90–0.5)的膜表面出现了褶皱状突起,这归因于较长 PVP 链的引入所形成的独特结构。这些较长的链在膜表面形成了更复杂的网络,从而影响了 PA 层的形成。由图 5 还可以看出,与未添加 PVP 的膜(PVP(0))相比,添加 PVP 会导致 PA 层变薄;而且,随着 PVP 链长增加,PA 层变薄幅度增加。这一趋势可归因于 PVP 对单体扩散的影响降低了 PA 层的生长速率,进而影响其最终厚度。

2.2.2　不同质量分数

掺入不同质量分数 PVP(K30)的改性膜表面的 SEM 图像如图 6 所示。



(a) 原始膜　(b) K30 质量分数为 0.05%　(c) K30 质量分数为 0.10%　(d) K30 质量分数为 0.25%　(e) K30 质量分数为 0.50%　(f) K30 质量分数为0.75%　(g) K30 质量分数为 1.00%　(h) K30 质量分数为 1.50%

图 6　添加不同质量分数 PVP(K30)后改性膜的 SEM 照片

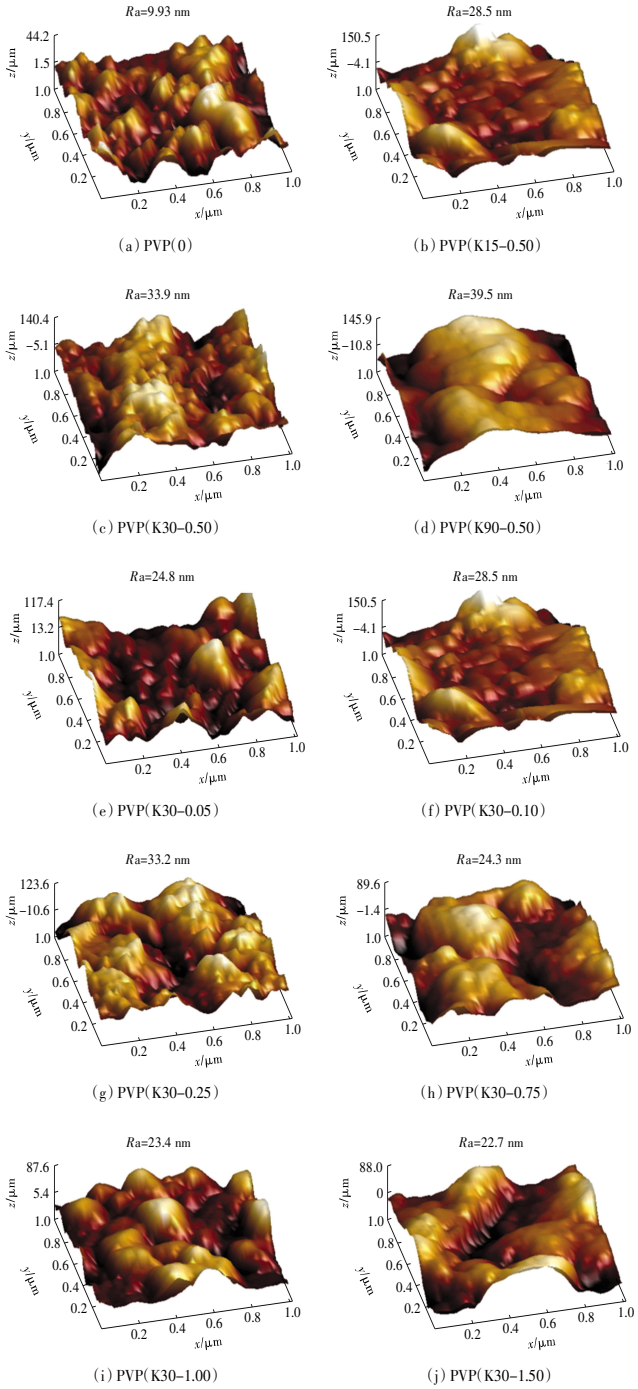
Fig.6　SEM photos of modified membranes surface with PVP(K30) at different mass fractions

由图 6 可以看出:随着 PVP(K30) 质量分数从 0 增加到 0.50%,膜表面 PA 层的结节状结构逐渐减弱,膜表面变得更松散、更平整。这归因于 PVP(K30) 作为亲水性聚合物,能够与水相中的哌嗪分子形成氢键或其他类型的弱相互作用,从而减缓了哌嗪向界面的扩散。当 PVP(K30)质量分数进一步增加至 1.00%时,尽管哌嗪的扩散速率持续降低，但发生了局部界面聚合。这一现象可能归因于过量的 PVP(K30)扰乱了水相中单体的分布和扩散模式,局部区域内单体浓度发生显著波动,可能导致快速的局部聚合反应,这些效

应会导致 PA 层变得稀疏且不均匀。当 PVP(K30)质量分数为 1.50%时,哌嗪的扩散速率略有增加,可能导致所得 PA 层的表面缺陷减少。这可能是由于高浓度的 PVP(K30)形成了网络结构,该结构不仅限制了单体的扩散,还可能促进了更有序的环境,从而增强了单体的传输并减少了缺陷的形成。

2.3　膜表面粗糙度和水接触角

图 7 所示为膜表面的原子力显微镜(AFM)形貌。



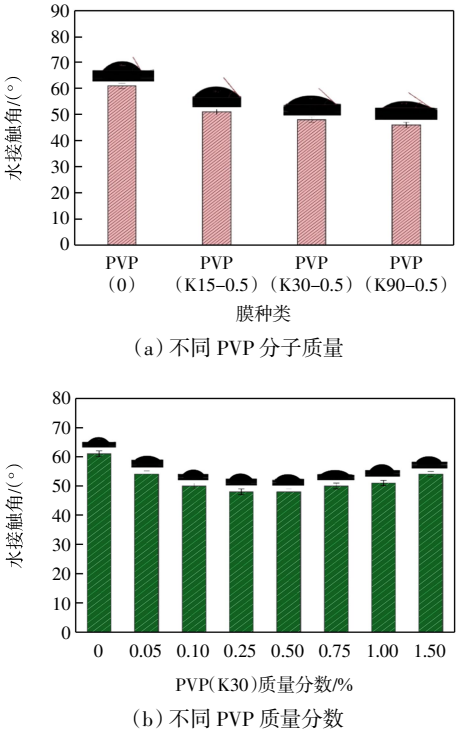
(a) PVP(0)　(b) PVP(K15–0.50)
(c) PVP(K30–0.50)　(d) PVP(K90–0.50)
(e) PVP(K30–0.05)　(f) PVP(K30–0.10)
(g) PVP(K30–0.25)　(h) PVP(K30–0.75)
(i) PVP(K30–1.00)　(j) PVP(K30–1.50)

图 7　膜的原子力显微镜(AFM)图像

Fig.7　AFM images of membranes

由图 7 可以看出,原始膜 PVP(0)的 *R*a 值为 9.93 nm,添加 PVP 后,*R*a 值有所增加,在 PVP 添加质量分数均为 0.50%的条件下,PVP(K15–0.50)、PVP(K30–0.50)和 PVP(K90–0.50)膜的 *R*a 分别为 28.5、33.9 和 39.5 nm,均高于 PVP(0)膜的 9.93 nm,表明膜表面的纳米尺度起伏随 PVP 分子质量增大而增强。膜表面显得更为平滑,这是因为增加的粗糙度主要由微小的凸起或凹陷构成,而非大型不规则结构,这种微观结构降低了宏观摩擦系数,从而使表面质地更显平滑;随着 PVP(K30)质量分数从 0 增加到 0.50%,表面粗糙度(*R*a)逐渐增大;当 PVP(K30)质量分数进一步从 0.50%提高至 1.50%时,表面粗糙度(*R*a)减小。

图 8 所示为水接触角测量结果。



(a) 不同 PVP 分子质量

(b) 不同 PVP 质量分数

图 8　膜表面的水接触角

Fig.8　Water contact angles on membrane surfaces

由图 8(a)可以看出,原始膜 PVP(0)水接触角为 61°,表明其表面具有中等亲水性;在 PVP 添加质量分数均为 0.50%的条件下,PVP(0)、PVP(K15–0.50)、PVP(K30–0.50)和 PVP(K90–0.50)膜的水接触角分别约为 61°、51°、48°和 46°。随着 PVP 分子质量增大,水接触角逐渐减小,表明膜表面润湿性增强。这可能与 PVP 对 PIP 扩散和 PPA 层微结构的调控共同改变表面极性基团分布及纳米尺度形貌有关。图 8(b)进一步表明,PVP(K30)添加量对接触角的影响呈非单调变化:由 0 增至 0.50%时接触角降至约 48°,继续增至 1.50%

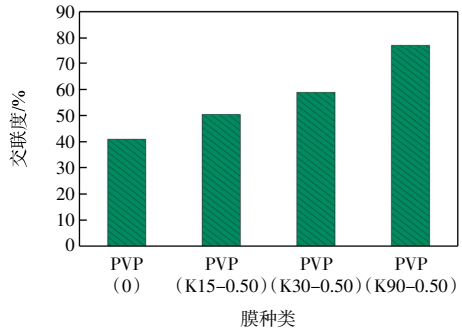
时回升至约 54°。添加 PVP 会导致膜的水接触角减小,随着 PVP(K30)质量分数从 0 增加到 0.50%,表面接触角逐渐增大,水接触角从 61°降至 48°;当 PVP(K30)质量分数进一步从 0.50%提高至 1.50%时, 表面粗糙度(*R*a)减小,而水接触角则从 48°增至 54°,表明膜的亲水性有所下降。对于亲水表面,表面粗糙度的增加意味着表面与水之间的实际接触面积增大,从而导致接触角进一步减小,并提高表面亲水性[45-46]。因此,尽管膜表面在显微尺度上变得更粗糙,但有效接触面积的增加增强了膜整体的亲水性,从而改善了膜表面的润湿性。这一结果证实,对于亲水膜而言,更高的表面粗糙度与更强的亲水性呈正相关。

2.4　PA 层交联度和表面化学组成

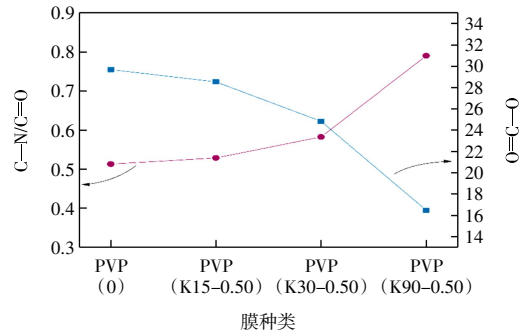
通过 XPS 分析膜的表面交联度,PA 层交联度通过 XPS 分峰结果进行计算。根据 O 1s(或 C 1s)高分辨谱图中酰胺键与羧基峰面积比例,采用式(4)计算膜表面 PA 层交联度:

$$交联度 = A_{amide}/(A_{amide} + A_{carboxyl}) \times 100\% \quad (4)$$

式中:A_{amide} 表示酰胺键对应峰面积;$A_{carboxyl}$ 表示羧基对应峰面积。添加 PVP 后膜表面 PA 层的交联度和表面化学组成如图 9 所示。



(a) PA 层的交联度



(b) 膜表面化学组成

图 9　添加 PVP 后膜表面 PA 层的交联度和表面化学组成

Fig.9　Crosslinking degree of PA layer and surface chemical compositions of pristine and PVP–added membranes

较高的交联度意味着 PA 层中形成了更多酰胺键结构,从而有助于提高膜的选择性与稳定性。由图 9(a)可以看出,原始膜 PVP(0)中 PA 层的交联度为 40.99%,随着所添加 PVP 链长的增加,膜表面 PA 层的交联度增加。由图 9(b)可以看出,与原始膜 PVP(0)相比,随着 PVP 的添加,膜表面 PA 层的 C—N/C═O 峰强度比显著增加。这表明有更多的酰胺基团参与了界面聚合反应,从而提高了 PA 层的整体交联度。

图 10 展示了原始膜及添加 PVP 膜表面的 ATR–FTIR 表征结果。由图 10 可以看出,所有样品均在约 1 700 cm^{-1} 处呈现 PA 的特征峰(酰胺Ⅰ带)。然而,在 1 540 cm^{-1} 附近未观察到 N—H 伸缩振动峰(酰胺Ⅱ带)。这种缺失归因于 PIP 与 TMC 反应过程中形成了叔酰胺,从而消除了游离 N—H 基团的存在。这些结果证实,通过在 S–PES/PSE 基底上的界面聚合反应成功形成了 PA 层。含 PVP 膜的 ATR–FTIR 光谱与原始膜相比,峰位未发生偏移或变化。这表明 PVP 未参与界面聚合反应,且未改变 PA 层的化学结构。

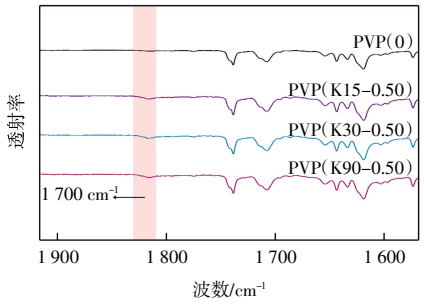


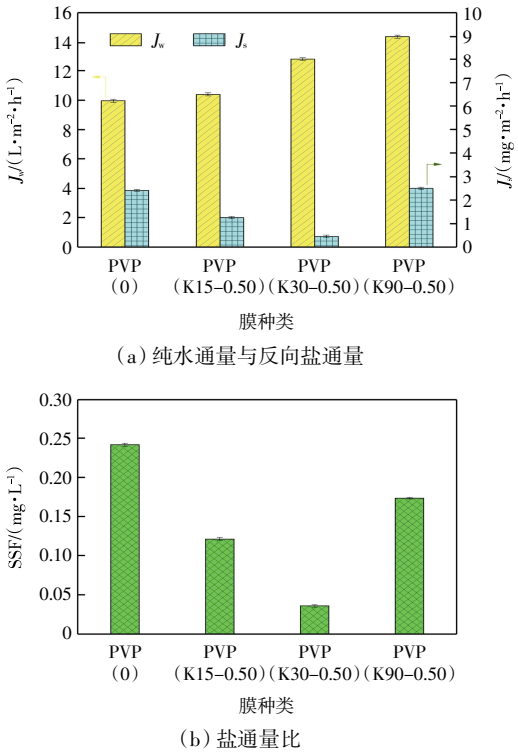
图 10　原始膜和添加 PVP 膜的 ATR–FTIR 光谱

Fig.10　ATR–FTIR spectra of pristine and PVP–added membranes

2.5　正渗透性能

在 AL–FS 模式下,以去离子水作为正向溶质,2 mol/L Na_2CO_3 作为反向溶质, 正向渗透膜两侧流速均为 260 mL/min,温度维持在 25 ℃条件下,比较原始膜与改性膜的正渗透性能,结果如图 11 所示。由图 11 可以看出,原始膜 PVP(0)的纯水通量为 9.96 L/(m^2·h),随着所添加 PVP 链长的增加,改性膜的纯水通量也在逐渐增加。具体来说,PVP(K15–0.50)的纯水通量达到 10.4 L/(m^2·h),PVP(K30–0.50)达到12.8 L/(m^2·h),而 PVP(K90–0.50)高达 14.4 L/(m^2·h)。这些改进主要归因于添加 PVP 尤其是链长更长的 PVP 后 PA 层变得更平整、更光滑、更薄;此外,添加 PVP 还增强了膜的亲水性,这有助于提高纯水通量。其中,添加了 PVP(K30–0.50)的膜表现出最佳的盐截留性能,其反向盐通量仅为 0.459 268 mg/(m^2·h), 盐通量比最低,为

0.035 mg/L。



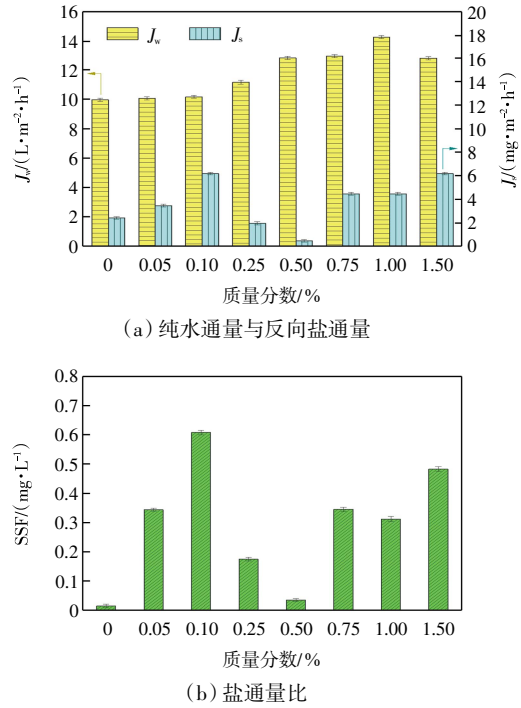
(a) 纯水通量与反向盐通量

(b) 盐通量比

图 11　不同 PVP 对正渗透膜性能的影响

Fig.11　Effects of different PVP on performance of forward–osmosis membranes

在活性层面向原料液(AL–FS)模式下,以去离子水作为前向渗透液(FS),2 mol/L Na_2CO_3 作为反向渗透液(DS),前向渗透膜两侧流速均为 260 mL/min,温度维持在 25 ℃,比较不同质量分数 PVP(K30)的正渗透膜的纯水通量和反向盐通量,结果如图 12 所示。由图 12 可以看出,随着 PVP(K30)质量分数从 0 增加到 1.00%,膜的纯水通量从 9.96 L/(m²·h) 增加到 14.3 L/(m²·h)。这一现象可从 2 个角度解释:① 均匀性与表面结构的变化,随着 PVP(K30)质量分数的增加,哌嗪的扩散速率降低,导致 IP 反应更加均匀,并形成表面更松散、结构更均匀的 PA 层,这些结构变化有助于改善膜的水传输;② 亲水性的变化,当 PVP(K30)质量分数从 0 增加到 0.50%时,膜的亲水性增加,降低了传质阻力,从而提高了纯水通量。然而,当 PVP(K30)质量分数进一步增加到 1.00%时,尽管亲水性略有下降,但由于局部 IP 反应,出现了不均匀性和表面缺陷,这最终导致纯水通量增加;将 PVP(K30)质量分数进一步提高到 1.50%,导致改性膜纯水通量降至 12.79 L/(m²·h),这种下降可归因于高浓度下哌嗪扩散的适度增加,减少了聚酰胺层的表面缺陷,并进一步降低了膜的亲水性。综合来看,这些因素共同导致了通量的下降。在 PVP(K30)质量分数为 0.50%时改性膜表现出最低的反向盐通量(0.459 268 mg/(m²·h))和盐通量比(0.035 mg/L)。



(a) 纯水通量与反向盐通量

(b) 盐通量比

图 12　PVP(K30)质量分数对膜正渗透性能的影响

Fig.12　Effects of PVP (K30) concentration on forward–osmosis performance of membranes

为了进一步评估本研究所制备正渗透膜的性能优势,将其与近年来报道的 PVP 调控聚酰胺复合膜进行了对比,结果如表 1 所示。

表 1　不同研究中 PVP 调控 FO 膜性能对比

Tab.1　Comparison of PVP–regulated FO membrane performance across different studies

膜类型	改性方法	水通量/(L·m⁻²·h⁻¹)	反向盐通量/(mg·m⁻²·h⁻¹)	文献
PA–TFC FO 膜	PVP 调控 IP	8.6	1.20	[31]
PVP/PA 复合膜	水相 PVP 添加	10.2	0.81	[36]
PVP(K30–0.5)	水相 PVP 调控 IP	12.8	0.459 268	本工作

已有研究表明,通过引入 PVP 调控界面聚合过程,可以有效改善 PA 层结构均一性并提高膜的水传输性能[31,36]。然而,过高的水通量往往伴随着反向盐通量增加,导致选择性下降。相比已有研究,本研究制备的 PVP(K30–0.50)改性膜在保持较低反向盐通量(0.459 268 mg/(m²·h))的同时,实现了 12.8 L/(m²·h)的纯水通量,表现出较优的综合分离性能。这主要归因于 PVP 对 PIP 扩散行为和界面聚合均匀性的有效

调控,使所得 PA 层兼具较薄厚度、较高交联度以及良好亲水性。

3 结　论

本文提出了一种经济、简便且有效的 PVP 调控界面聚合策略。采用界面聚合法,以 S–PES/PSE 超滤膜为基膜,以哌嗪(PIP)和三甲酰氯(TMC)分别为水相和有机相单体,成功制备了聚哌嗪酰胺(PPA)/S–PES/PSE 复合正渗透膜,并系统研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对界面聚合过程、聚酰胺(PA)层结构及膜性能的调控作用。

(1) PVP 通过增加水相黏度、降低 PIP 单体扩散速率,促进了界面聚合反应的均匀性,导致 PA 层变得更薄、更平滑且亲水性增强。

(2) 在 PVP 添加质量分数均为 0.50%的条件下,随着 PVP 分子质量由 K15 增至 K90,PIP 扩散受限程度增强,膜表面 *R*a 由 28.5 nm 增至 39.5 nm,水接触角由约 51°降至约 46°,水通量由 10.4 L/(m²·h) 增至 14.4 L/(m²·h);但反向盐传递呈非单调变化,其中 PVP(K30–0.50)表现出较低的 J_s 和 R_J。

(3) PVP(K30)添加质量分数对膜结构和 FO 性能呈非单调影响。质量分数由 0 增至 1.00%时,水通量由 9.96 L/(m²·h)增至 14.3 L/(m²·h);继续增至 1.50%时,水通量降至 12.79 L/(m²·h)。

(4) 当 PVP(K30)质量分数为 0.50%时,膜表面 PA 层结节状结构减弱、粗糙度适度增加且亲水性最佳,实现了水通量与盐截留性能的良好平衡,纯水通量显著提升至 12.8 L/(m²·h),反向盐通量降低至 0.459 268 mg/(m²·h)。

参考文献:

[1] Hoover L A, Phillip W A, Tiraferri A, et al. Forward with osmosis: Emerging applications for greater sustainability[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(23): 9824–9830.

[2] Tong T Z, Elimelech M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies, and future directions[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6846–6855.

[3] Bernacka E, Jaroszek H, Turek M, et al. Application of waste glycerol as a draw solution for forward osmosis[J]. Membranes, 2021, 12(1): 44.

[4] Jain H, Garg M C. Fabrication of polymeric nanocomposite forward osmosis membranes for water desalination: A review[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101561.

[5] Zhao S F, Zou L D, Tang C Y, et al. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 396: 1–21.

[6] Shaffer D L, Werber J R, Jaramillo H, et al. Forward osmosis: Where are we now?[J]. Desalination, 2015, 356: 271–284.

[7] Ndiaye I, Vaudreuil S, Bounahmidi T. Forward osmosis process: State–of–the–art of membranes[J]. Separation & Purification Reviews, 2021, 50(1): 53–73.

[8] Chung T S, Zhang S, Wang K Y, et al. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow[J]. Desalination, 2012, 287: 78–81.

[9] Van der Bruggen B, Luis P. Forward osmosis: Understanding the hype[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(1): 1–12.

[10] Abu Seman M N, Khayet M, Hilal N. Development of antifouling properties and performance of nanofiltration membranes modified by interfacial polymerisation[J]. Desalination, 2011, 273(1): 36–47.

[11] Lee K P, Zheng J M, Bargeman G, et al. pH stable thin film composite polyamine nanofiltration membranes by interfacial polymerisation[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 478: 75–84.

[12] Liu C, Zhu C Y, Zhang C, et al. Thermodynamic and kinetic understanding for managing the controllability of interfacial polymerization[J]. Progress in Polymer Science, 2024, 152: 101815.

[13] Chai G Y, Krantz W B. Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 93(2): 175–192.

[14] Ding J C, Wu H Q, Wu P Y. Multirole regulations of interfacial polymerization using poly(acrylic acid) for nanofiltration membrane development[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(44): 53120–53130.

[15] Zhou S H, Long L, Yang Z, et al. Unveiling the growth of polyamide nanofilms at water/organic free interfaces: Toward enhanced water/salt selectivity[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(14): 10279–10288.

[16] Hailemariam R H, Choi J S, Damtie M M, et al. Enhancing performances of polyamide thin film composite membranes via co–solvent assisted interfacial polymerization[J]. Desalination, 2022, 524: 115481.

[17] Xu G R, An Z H, Wang M, et al. Polyamide layer modulation for PA–TFC membranes optimization: Developments, mech-

anisms, and implications[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123200.

[18] Xu L N, Xu J, Shan B T, et al. Novel thin-film composite membranes *via* manipulating the synergistic interaction of dopamine and m-phenylenediamine for highly efficient forward osmosis desalination[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(17): 7920-7932.

[19] Li J, Cheng L, Song W L, et al. In-situ sol-gel generation of SiO_2 nanoparticles inside polyamide membrane for enhanced nanofiltration[J]. Desalination, 2022, 540: 115981.

[20] Shen L, Xiong S, Wang Y. Graphene oxide incorporated thin-film composite membranes for forward osmosis applications[J]. Chemical Engineering Science, 2016, 143: 194-205.

[21] Wang R X, Low Z X, Liu S S, et al. Thin-film composite polyamide membrane modified by embedding functionalized boron nitride nanosheets for reverse osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118389.

[22] Rahimpour A, Seyedpour S F, Aghapour Aktij S, et al. Simultaneous improvement of antimicrobial, antifouling, and transport properties of forward osmosis membranes with immobilized highly-compatible polyrhodanine nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(9): 5246-5258.

[23] Zhao C W, Zhang Y J, Jia Y W, et al. Polyamide membranes with nanoscale ordered structures for fast permeation and highly selective ion-ion separation[J]. Nature Communications, 2023, 14: 1112.

[24] Tan Z, Chen S F, Peng X S, et al. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. Science, 2018, 360(6388): 518-521.

[25] Kamada T, Ohara T, Shintani T, et al. Optimizing the preparation of multi-layered polyamide membrane *via* the addition of a co-solvent[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 489-497.

[26] Gan Q M, Peng L E, Guo H, et al. Cosolvent-assisted interfacial polymerization toward regulating the morphology and performance of polyamide reverse osmosis membranes: Increased m-phenylenediamine solubility or enhanced interfacial vaporization?[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(14): 10308-10316.

[27] Dai R B, Zhou H M, Wang T L, et al. Nanovehicle-assisted monomer shuttling enables highly permeable and selective nanofiltration membranes for water purification[J]. Nature Water, 2023, 1(3): 281-290.

[28] Sarkar P, Modak S, Karan S. Ultraselective and highly permeable polyamide nanofilms for ionic and molecular nanofiltration[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(3): 2007054.

[29] Xiao F, Cao M, Chen Y B. MOFs-mediated nanoscale Turing structure in polyamide membrane for enhanced nanofiltration[J]. Desalination, 2022, 544: 116146.

[30] Zhang H R, He Q M, Luo J Q, et al. Sharpening nanofiltration: Strategies for enhanced membrane selectivity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(36): 39948-39966.

[31] Jiang Y, Zhao P, Xu S B, et al. Structurally tuned polyamide membranes *via* the polyvinylpyrrolidone-modulated interfacial polymerization reaction for enhanced forward osmosis performance[J]. Desalination, 2024, 585: 117753.

[32] Shen K, Hua W K, Ding S P, et al. Customizing versatile polyamide nanofiltration membrane by the incorporation of a novel glycolic acid inhibitor[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 255: 117632.

[33] Zhu C Y, Liu C, Yang J, et al. Polyamide nanofilms with linearly-tunable thickness for high performance nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 627: 119142.

[34] Zhou J Y, Yin M J, Wang Z P, et al. Tailoring of polysulfate/polyvinylpyrrolidone membrane structure via NIPS coupled physical aging technique for high-performance dye/salt separation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 283: 120163.

[35] Kumar M, Isloor A M, Nayak M C S, et al. Hydrophilic polydopamine/polyvinylpyrrolidone blended polyphenylsulfone hollow fiber membranes for the removal of arsenic-V from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110358.

[36] Li Z W, Peng S L, Zhang W T, et al. Innovative role of polyvinylpyrrolidone in tailoring polyamide layer for high-performance nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2023, 564: 116767.

[37] Zhu C Y, Zhang X, Li F Z, et al. Effects of polyvinylidene fluoride substrate characteristics on the selectivity of thin-film composite nanofiltration membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(29): e52633.

[38] Veerababu P, Vyas B B, Singh P S, et al. Limiting thickness of polyamide-polysulfone thin-film-composite nanofiltration membrane[J]. Desalination, 2014, 346: 19-29.

[39] Dai R B, Yang Z, Qiu Z W, et al. Distinct impact of substrate hydrophilicity on performance and structure of TFC NF and RO polyamide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 120966.

[40] Zhao L L, Cao X L, Luo C, et al. Locking patterned carbon nanotube cages by nanofibrous mats to construct cucurbituril [*n*]-based ultrapermselective dye/salt separation membranes[J].

Nano Letters, 2023, 23(10): 4167–4175.

[41] Julinová M, Vaňharová L, Jurča M. Water–soluble polymeric xenobiotics – polyvinyl alcohol and polyvinylpyrrolidon – and potential solutions to environmental issues: A brief review[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 228: 213–222.

[42] Han X L, Wang Y, Wang Z, et al. Interfacial polymerization plus: A new strategy for membrane selective layer construction[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 642: 119973.

[43] Shen L, Cheng R H, Yi M, et al. Polyamide–based membranes with structural homogeneity for ultrafast molecular sieving[J]. Nature Communications, 2022, 13: 500.

[44] Peng H W, Su Y F, Liu X F, et al. Designing Gemini – electrolytes for scalable Mg^{2+}/Li^{+} separation membranes and modules[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33(51): 2305815.

[45] Woo S H, Min B R, Lee J S. Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physicochemical characteristics (except surface roughness) during microfiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 274–284.

[46] Woo S H, Park J, Min B R. Relationship between permeate flux and surface roughness of membranes with similar water contact angle values[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 146: 187–191.

本文引文格式:

张煦显, 李承凯, 李佩佩, 等. PVP 调控 PSE 基正渗透复合膜的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2026, 45(4): 9–19.

Zhang Xuxian, Li Chengkai, Li Peipei, et al. Fabrication and properties of PVP–modified PSE forward–osmosis composite membranes[J]. Journal of Tiangong University, 2026, 45(4): 9–19(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)