

明胶中间层辅助反向界面聚合制备陶瓷支撑聚酰胺纳滤膜及其性能研究

毛云庆, 高能文

重庆理工大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2026年3月10日; 录用日期: 2026年5月20日; 发布日期: 2026年5月28日

摘要

纳滤膜技术在水处理、资源回收和脱盐等领域具有重要应用价值, 其中陶瓷基纳滤膜因其优异的机械强度、化学稳定性和耐高温性能而备受关注。传统正向界面聚合(IP)工艺中, 水相单体易渗入强亲水性陶瓷孔道内发生过度聚合, 形成导致高传质阻力的“栓塞”结构, 导致通量降低; 同时, 有机-无机界面相容性差极易引发分离层剥离脱落。反向界面聚合(RIP)虽有利于构建超薄、高通量的分离层, 却面临超亲水陶瓷表面反应界面不稳定、油相层极易被水相冲刷破坏等严峻挑战。针对上述界面失稳与结合力差的难题, 本文提出了一种以明胶为中间层, 通过反向界面聚合法制备了聚酰胺(PA)薄膜复合纳滤膜的新型方法。通过改变明胶的浓度、沉积时间、固化时间、水相中PIP的浓度、界面聚合反应时间和后处理温度, 使薄膜复合膜的纳滤性能得到了调整。研究发现, 优化后的复合纳滤膜(明胶浓度2.0% (w/v), 沉积20 min, PIP浓度1.0 wt%, 后处理温度60 °C)对MgCl₂的截留率可达83.56%, 渗透通量高达22.77 LMH/bar。盐溶液截留率依次为MgCl₂ > MgSO₄ > Na₂SO₄, 证明该膜带正电。此外, 该复合膜对阳离子染料去除率高达98.9%。通过采用扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和水接触角测量, 对所制备膜的物理和化学特性进行了表征。此外, 还通过各种稳定性实验研究了所制备的明胶支撑聚酰胺复合膜的稳定性能, 在测试期间性能保持稳定, MgCl₂截留率维持在~83%。本文提出的这种新的纳滤膜制备方法, 所获得的膜在海水淡化和染料废水回收方面具有广泛的应用前景。

关键词

陶瓷基底, 明胶中间层, 界面聚合, 高通量, 纳滤性能

Ceramic-Supported Polyamide Nanofiltration Membranes via Gelatin Interlayer-Assisted Reverse Interfacial Polymerization

Yunqing Mao, Nengwen Gao

文章引用: 毛云庆, 高能文. 明胶中间层辅助反向界面聚合制备陶瓷支撑聚酰胺纳滤膜及其性能研究[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(3): 234-249. DOI: 10.12677/hjct.2026.163023

Abstract

Nanofiltration (NF) membrane technology holds significant application value in water treatment, resource recovery, desalination, and related fields. Ceramic-based nanofiltration membranes, in particular, have attracted considerable attention due to their superior mechanical strength, chemical stability, and high-temperature resistance. In conventional forward interfacial polymerization (IP), the aqueous monomer tends to infiltrate the pores of highly hydrophilic ceramic substrates, leading to excessive polymerization and the formation of a “plugging” structure that induces high mass transfer resistance, thereby reducing permeance. Moreover, poor organic-inorganic interfacial compatibility readily causes detachment of the separation layer. Although reverse interfacial polymerization (RIP) is favorable for constructing an ultrathin, high-permeance separation layer, it faces severe challenges such as unstable reaction interfaces on superhydrophilic ceramic surfaces and the easy disruption of the oil layer by the aqueous phase. To address these issues of interfacial instability and poor adhesion, this work proposes a novel approach for fabricating polyamide (PA) thin-film composite nanofiltration membranes using gelatin as an interlayer via reverse interfacial polymerization. The nanofiltration performance of the thin film composite membrane was adjusted by changing the concentration of gelatin, deposition time, curing time, concentration of piperazine (PIP) in the aqueous phase, interfacial polymerization (IP) reaction time, and IP post-treatment temperature. Research has shown that the optimized composite NF membrane (Gelatin concentration 2.0% (w/v), deposition time 20 min, PIP concentration 1.0 wt%, post-treatment temperature 60°C) demonstrated the rejection rate of MgCl_2 was up to 83.56%, and the permeability was up to 22.77 LMH/bar. The rejection rates of salt solutions were in the order of $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$, which proved that the membranes were positively charged. In addition, the removal rate of cationic dyes was up to 98.9% for the PA NF membranes. Furthermore, the stability properties of the prepared gelatin-supported polyamide composite membranes were investigated by various stability experiments. During testing, the membrane maintained stable performance with a MgCl_2 rejection rate consistently around 83%. The membranes obtained by this new fabrication method exhibit broad application prospects in seawater desalination and dye wastewater recovery.

Keywords

Ceramic Substrate, Gelatin Interlayer, Interfacial Polymerization, High-Flux, Nanofiltration Performance

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

鉴于不断增长的用水需求, 水资源短缺已成为一个全球性挑战[1]。与资源枯竭、全球变暖、水污染等相关的环境问题使研究兴趣集中在有效可行的污染控制和废水净化上[2]。随着科技的发展, 膜分离技术的出现及广泛应用, 水污染问题和淡水资源匮乏问题得到极大地缓解[3]。膜技术由于其操作简单、化学品用量少、与不同的环保策略兼容、低能耗和低碳足迹排放等优点, 越来越受到人们的关注[4]。纳滤

膜作为一种高效的压力驱动型分离技术, 凭借对低分子量有机物和多价离子的精准截留能力, 在水资源净化、工业废水处理及资源回收等领域占据重要地位[5]。其中, 聚酰胺纳滤膜因其优异的分选性能和化学稳定性成为研究热点。传统制备工艺的研究主要集中在聚砜(PSF)或聚乙烯(PES)聚合基膜上, 但这些聚合物膜存在耐溶剂性低、机械强度差、耐酸碱性、抗氧化性或耐热性较弱等问题, 限制了膜的应用范围[6]。此外, 有机基底表面大多具有疏水性[7], 传统界面聚合技术难以形成均匀、无缺陷的聚酰胺分离层, 导致膜性能稳定性差, 界面结合力薄弱, 易出现剥离现象, 进一步制约了其实用化进程[8]。陶瓷材料具有耐高温、耐溶剂腐蚀及机械强度高固有优势, 将其作为支撑体制备聚酰胺纳滤膜, 可显著拓展膜的适用场景。然而, 通过传统界面聚合方法所制备的聚酰胺复合纳滤膜往往在水通量与盐截留率之间存在 trade-off 效应[9], 通常对盐溶液具有相对较高的截留率, 但渗透通量较小。

为解决上述问题, 研究学者对表面改性[10]、引入中间层材料[11]、工艺参数优化[12]等方面进行深入的研究, 来制备新型复合纳滤膜[13]。反向界面聚合(RIP)是一种新型的膜制备方法, 通过改变两相相互位置(油相在下水相在上), 从而形成具有特定结构和性能膜[14]。反向界面聚合方法可以有效解决传统正向界面聚合工艺中, 由于水相单体渗入孔道内发生过度聚合, 导致传质阻力增大, 通量降低的问题, 有利于构建超薄、高通量的分离层。Hsiao 教授[15]利用 RIP 方法在超细纤维素纳米纤维中间层上制备出性能稳定的复合纳滤膜。Wang 等[16]研究了低温控制的反向界面聚合(LTIP-R)技术在制备基于纳米纤维基底物的薄膜复合(TFC)纳滤膜。最终获得的复合膜对二价盐离子(如 MgSO_4)的截留率达到 98.2%, 水通量为 $13.3 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。目前可找到的文献中, 都是在疏水基底上对膜表面进行改性, 还没有对在陶瓷基底上采用反向界面聚合方法来制备聚酰胺选择层的相关报道。因此, 在陶瓷载体上采用反向界面聚合技术可以填补相关的研究空白, 是聚酰胺皮层制备方法的一个很好的尝试。然而, 反向界面聚合仍面临着超亲水陶瓷表面反应界面不稳定、油相层极易被水相冲刷破坏等严峻挑战。

引入中间层则是调控界面相容性的有效手段。随着膜分离技术的不断发展, 中间层的应用受到越来越多学者的关注。聚酰胺层在强酸或强碱的环境中会发生降解, 从而导致聚酰胺层不完整, 复合膜性能也会下降[17]。为了降低因聚酰胺层破坏而导致的纳滤膜性能降低, 引入中间层支撑是一个可行的办法。通过文献调研发现中间层可以通过调节基底的亲水性, 从而促进水相单体均匀分布[18]; 中间层还可以通过附着一层孔径更小的物质来改变膜基底的孔径大小[19], 从而增加纳滤膜的有效截留面积; 中间层还能作为膜的过滤层, 来缓解膜污染[20][21]; 还发现聚乙烯亚胺(PEI)中间层可通过静电作用吸附阴离子污染物, 来提升膜的抗污染性[22]。可以发现, 正确地利用中间层可以很好地提升纳滤膜的性能。

明胶作为一种天然高分子材料, 富含氨基、羧基等活性基团, 不仅可以提升与陶瓷载体的界面结合力, 还可通过化学键的相互作用调控单体扩散速率, 为聚酰胺层的均匀生长提供理想微环境[23]。以明胶为中间层的反向界面聚合策略为高性能聚酰胺陶瓷纳滤膜的构筑提供了新思路。本研究利用明胶和陶瓷膜之间氢键的相互作用来增强明胶与陶瓷膜界面处的附着力, 再通过明胶与均苯三甲酰氯之间的交联作用来调节油相分布, 最后利用反向界面聚合技术, 制备出一种带有明胶支架中间层的聚酰胺薄膜复合纳滤膜, 并通过调整明胶的浓度、沉积时间及后处理时间来探究明胶中间层对复合膜性能的影响。本文旨在为高性能陶瓷基复合纳滤膜的设计与应用提供理论基础, 推动其在盐湖淡化、印染废水处理等领域的实际应用。

2. 材料与方法

2.1. 材料

作为基底使用的氧化锆管状膜(平均孔径 20 纳米, 长度 47 毫米, 外径 12 毫米, 内径 8 毫米)购自中国江苏久吾高科技公司。均苯三甲酰氯(TMC, 99.0%)、哌嗪(PIP, 99%)购自中国阿拉丁有限公司。

明胶(GT, 分析纯)、正己烷(99%, 分析纯)购自上海亚达玛试剂有限公司(中国)。乙酸(HAc, 99%)、无机盐(MgCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄)购自中国医药集团化学试剂有限公司(中国)。去离子水(<10 μs cm⁻¹)由重庆理工大学提供。所有试剂均直接使用。

2.2. 复合纳滤膜的制备

2.2.1. 明胶层的制备

首先在 60℃ 的水浴锅中, 将一定质量(0.5 g、1.0 g、2.0 g、2.5 g 或 5.0 g)的明胶颗粒溶解于 100 mL 乙酸水溶液中(80 ml 去离子水 + 20 ml 乙酸), 配制成浓度(w/v)为 0.5%、1.0%、2.0%、2.5% 以及 5.0% 的明胶溶液, 将经预处理的陶瓷膜分别浸入上述配制好的不同浓度的明胶溶液中, 并放入气浴恒温振荡器中震荡一定时间(0 min、10 min、20 min、40 min、80 min), 震荡结束后放入恒温干燥箱 45℃ 烘干。为了便于对比, 将沉积了中间层但未进行界面聚合的膜命名为 GT/CM 膜。

2.2.2. 聚酰胺层的制备

本实验采用反向界面聚合法在陶瓷载体上制备 PA 分离皮层。水相溶液以 PIP 为水相单体。油相溶液以正己烷为溶剂, TMC 为有机相反应单体。将经明胶处理后的陶瓷膜浸泡在有机相溶液中 20 min, 使基膜表面均匀附着一定量的油相溶液。然后倒入一定浓度(0.2 wt%、0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt%、2.0 wt%)的水相溶液进行反向界面聚合反应。反应一定时间(40 s、60 s、80 s、120 s、300 s)后, 在恒温干燥箱中烘干 15 分钟进行后处理。将最终所获得的复合膜命名为 PA/GT/CM 膜。

2.3. 表征

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet 6700, 美国)用于表征膜的化学结构和元素组成。场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS GeminiSEM 300, 德国)用于测量膜的表面形貌及截面形态, 同时, 能量色散谱仪(EDS)用于分析膜表面元素含量及分布。所有样品均需进行金喷涂以提高电导率。

2.4. 纳滤性能测试

该错流过滤装置在实验室制备, 用于测定所得膜的纳滤性能。测试前, 每片膜均在 0.5 MPa 压力下预压实 0.5 小时, 以确保在 25℃、0.4 MPa 条件下性能稳定。膜的长期稳定性测试是在 25℃、0.4 MPa 条件下, 使用 1 g/L MgSO₄ 溶液进行 20 小时。纯水通量(J , LMH)和截留率(R , %)根据公式 1 和公式 2 计算得出, 其中 V (L) 为渗透体积, A (m²) 为有效过滤面积, t (h) 为过滤时间。 C_p (g/L) 和 C_f (g/L) 分别为进料溶液和渗透溶液的浓度, 由电导率仪(FE38-Meter)测得。

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \times 100\% \quad (2)$$

3. 结果与讨论

3.1. 复合纳滤膜的表面形貌及截面结构

通过在陶瓷载体上引入明胶中间层来辅助反向界面聚合反应制备了 PA 膜。对所获得的 PA 膜、原始陶瓷膜和明胶中间层的表面形貌及 PA/GT/CM 膜的断面结构进行了 FESEM 表征(图 1)。从图 1(a)、图 1(b)中可以看出, 大量明胶覆盖在陶瓷颗粒表面, 膜孔径变小。在界面聚合之后的 PA/GT/CM 膜膜表面被致密的 PA 层覆盖。由于油相溶液密度较低, 在 IP-R 过程中产生上浮现象, 将初始形成的 PA 层向外

不规则运动, 产生明显的凸起结构[24]。这证明了明胶中间层在 CM 膜表面成功构建以及 PA 层在 GT 中间层上成功制备。在聚酰胺复合膜截面图中(如图 1(c)), 由于明胶层和 PA 分离层间没有明显的边界痕迹, 所以用两者总厚度表示纳滤膜分离层厚度。结合厚度分布统计图(图 2)可以看出, PA/GT/CM 复合膜的厚度为 30 nm, 接近 Liao[25]在相同载体上通过正向界面聚合所制备的 PA 层(56 nm)厚度的一半。

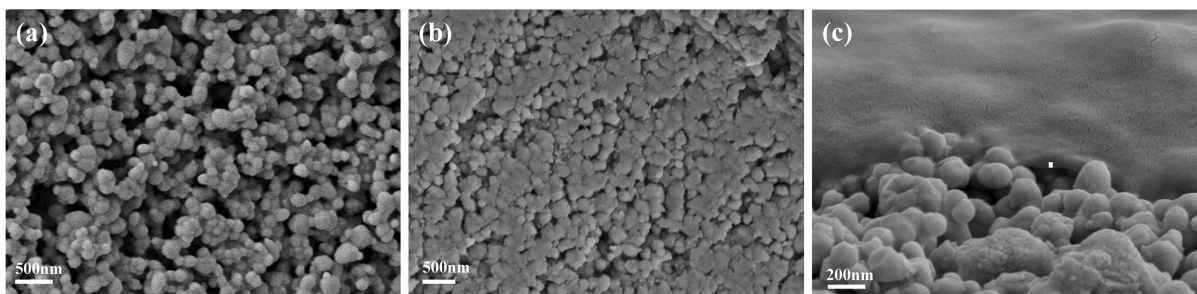


Figure 1. SEM images of membrane surface morphology and cross-sectional structure: (a) Surface morphology of the CM base membrane; (b) Surface morphology of the GT/CM intermediate layer; (c) Cross-sectional structure of the PA/GT/CM composite membrane

图 1. 膜表面形貌和截面形态 SEM 图: (a) CM 基膜表面形貌; (b) GT/CM 中间层表面形貌; (c) PA/GT/CM 复合膜断面形态

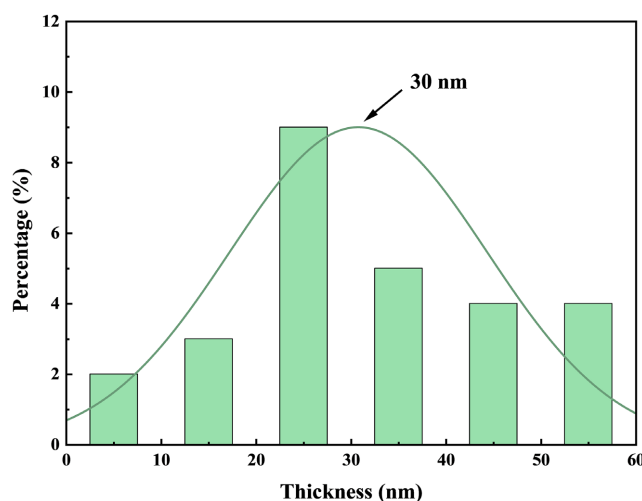


Figure 2. Thickness distribution of the PA/GT/CM composite membrane
图 2. PA/GT/CM 复合膜厚度分布

为了进一步了解 PA/GT/CM 复合膜上聚酰胺的生成量, 对复合膜的表面元素(C、O、N、Zr)映射进行了 EDS 分析(如图 3)。如表 1 所示, 沉积明胶中间层后, 膜表面的 N 元素含量急剧增加(与原始基底表面相比), 间接证明了明胶过渡层成功沉积在 CM 基底表面。相较于明胶中间层, 界面聚合后的复合纳滤膜表面 C、O、N 含量进一步增加, 且元素的分布变得更加均匀, 而 Zr 元素呈现出相反趋势。这证明了通过反向界面聚合成功制备了 PA, 且由于 PA 的生成覆盖了基底表面, 使能被检测到的 Zr 元素减少[25]。明胶表面丰富的-NH₂ 和-COOH 提高膜表面亲水性的同时, 还能为后续的反向界面聚合反应提供反应位点。

3.2. 复合纳滤膜的化学组成及结构分析

一般而言, 复合膜的纳滤性能主要由选择性分离皮层的物理形貌和化学结构决定[26]。图 4 对陶瓷基

底、明胶中间层、聚酰胺纳滤复合膜及 TMC 交联明胶中间层四种膜进行了红外光谱的表征。3697 cm^{-1} 处的游离羟基峰[27]在 CM 基底中最明显, 随着明胶过渡层和聚酰胺分离层的覆盖而逐渐减弱。3425 cm^{-1} 附近的宽吸收峰及 1460 cm^{-1} 处的吸收峰是由物理吸附水中的-OH 不对称拉伸振动引起的[25] [28]。1648 cm^{-1} 处的酰胺 I 带是判断明胶成功沉积在膜表面的关键指标[24]。从局部放大图可以看出, 相较于明胶中间层, 最终制备得到的 PA/GT/CM 复合膜在 1339 cm^{-1} 处和 1287 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰, 代表水解羧基上的羟基特征吸收峰[24]。此外, 1648 cm^{-1} 处由 π 键共轭效应引起的酰胺键羰基红移也证明了界面聚合反应的发生[29] [30]。当明胶中间层与 TMC 交联后在 1795 cm^{-1} 处和 1746 cm^{-1} 处出现了代表酰氯键的羰基峰和水解后的羧基峰, 这间接证明了明胶中间层上 TMC 分子的存在[31] [32]。这些结果证实了反向界面聚合后聚酰胺分离皮层成功形成并粘附在明胶过渡层上。

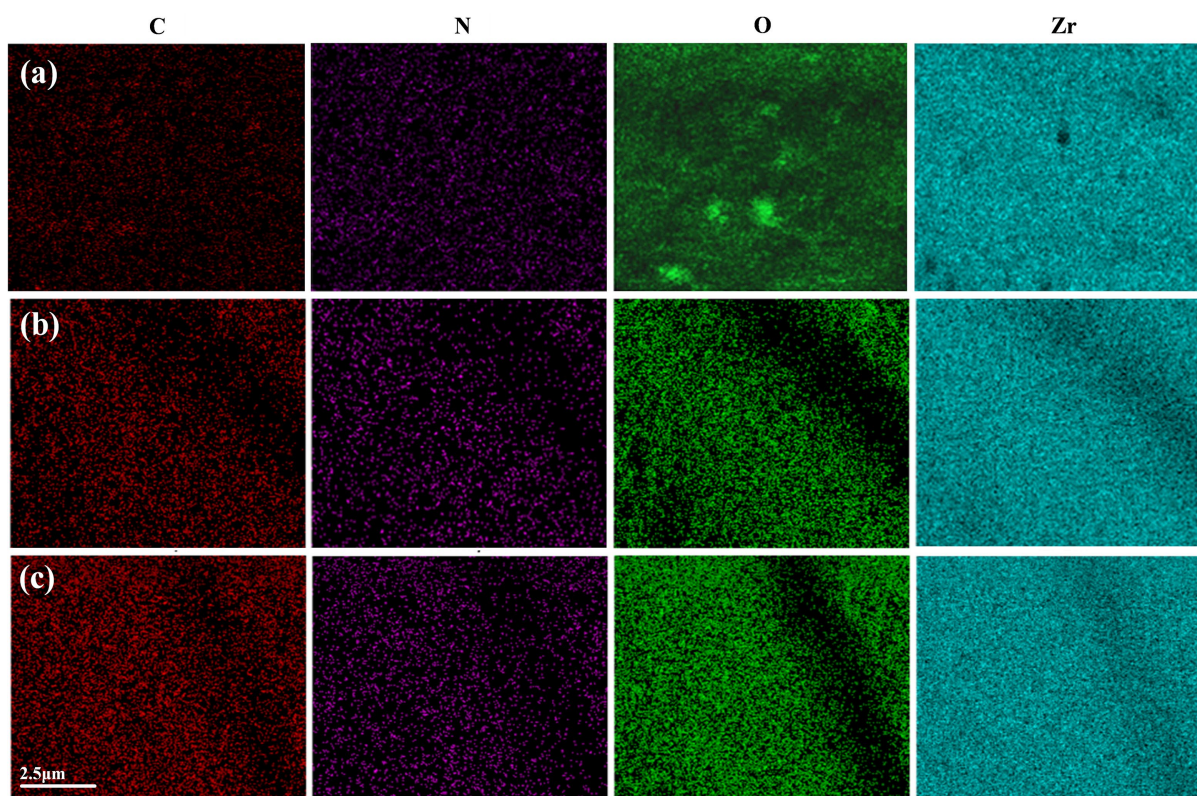


Figure 3. Surface element distribution: (a) CM substrate membrane; (b) GT/CM interlayer; (c) PA/GT/CM composite membrane

图 3. 膜表面元素分布: (a)CM 基膜; (b) GT/CM 中间层; (c) PA/GT/CM 复合膜

Table 1. Elemental composition of the membranes

表 1. 膜的元素组成

Membrane	Content (wt%)			
	C	O	N	Zr
CM	11.82	15.31	0.11	72.76
GT/CM	14.27	18.01	1.99	65.73
PA/GT/CM	16.02	20.57	2.73	60.69

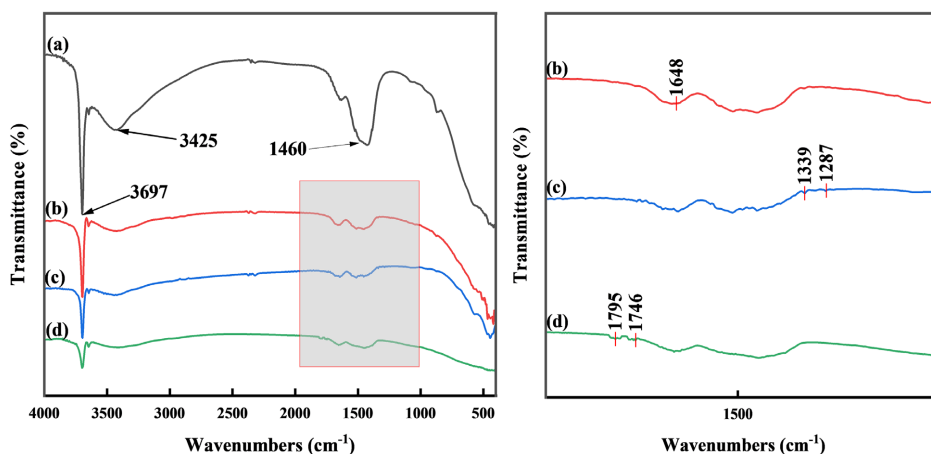


Figure 4. FTIR spectra of (a) CM substrate, (b) GT/CM interlayer, (c) PA/GT/CM composite membrane, and (d) TMC/GT/CM membrane

图 4. (a) CM 基膜; (b) GT/CM 中间层; (c) PA/GT/CM 复合膜; (d) TMC/GT/CM 膜的 FTIR 图谱

通过 XPS 可以剖析复合膜制备过程中界面的化学演变历程。从高分辨率 C1s 和 N1s 谱图的表现结果 (如图 5) 可以看出, TMC/GT/CM 膜的 N1s 位于 402.0 eV 处的 N-H 峰显著衰减, 伴随 399.7 eV 处酰胺键 (N-C=O) 峰的增强, 直接证实了明胶链上的氨基与 TMC 发生了预交联反应。这表明, 明胶并非单纯的物理附着层, 而是通过构筑“化学锚栓”与油相实现了共价桥接, 为后续 PA/GT/CM 膜中致密聚酰胺网络的稳定生长提供了坚实的化学界面支撑。

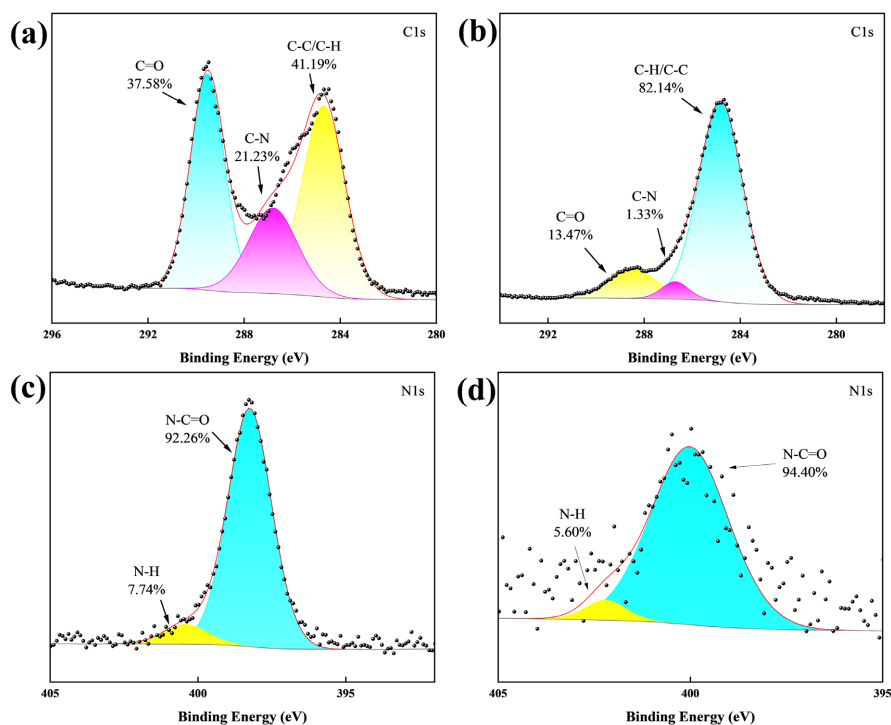


Figure 5. XPS spectra: (a) high-resolution C1s spectrum of the GT/CM interlayer; (b) high-resolution C1s spectrum of the TMC/GT/CM membrane; (c) high-resolution N1s spectrum of the GT/CM interlayer; (d) high-resolution N1s spectrum of the TMC/GT/CM membrane

图 5. XPS 光谱: (a) GT/CM 中间层的高分辨率 C1s 光谱; (b) TMC/GT/CM 膜的高分辨率 C1s 光谱; (c) GT/CM 中间层的高分辨率 N1s 光谱; (d) TMC/GT/CM 膜的高分辨率 N1s 光谱

3.3. 膜的表面润湿性

通过对未经修饰的 CM 膜、本研究所制备的 PA/GT/CM 膜和反向界面聚合所制备的 CM-RIP 膜的动态水接触角测试实验对比可以看出(如图 6), CM 膜初始水接触角为 15.9° , 在 2.0 s 内完全渗透; PA/GT/CM 膜初始水接触角为 22.31° , 在 1.0 s 内完全渗透; CM-RIP 膜初始水接触角为 22.33° , 在 1.5 s 内完全渗透。由此说明引入明胶中间层可以大大加速水分子的扩散。这是因为原位反向界面聚合所制备的 CM-RIP 膜通过界面聚合, 膜表面存在一定的亲水基团, 且膜结构具有纳米级孔隙, 可以为水的扩散提供通道, 加速水在膜表面的铺展和渗透, 使得其动态水接触角的变化速度快于 CM 基底。而明胶本身就是高度亲水的天然高分子, 含有大量亲水基团, 且具有多孔网络结构。以明胶作为过渡层时, 其亲水基团和多孔结构会显著增强膜的整体扩散速度[33]。

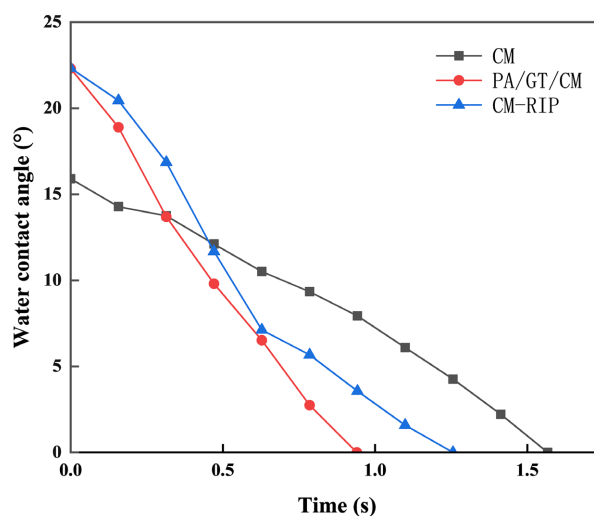


Figure 6. Comparison of dynamic water contact angles of the CM, PA/GT/CM, and CM-RIP membranes
图 6. CM、PA/GT/CM 和 CM-RIP 三膜动态水接触角对比

3.4. 复合纳滤膜的优化制备及分离性能研究

氧化锆陶瓷基底的超亲水性使得水相在基底表面更易铺展, 水相更快向界面处扩散, 而油相由于密度较低会上浮, 且溶剂挥发速率较快, 使得 PIP 水相扩散阻力降低, 加速界面聚合反应, 导致界面聚合过程难以调控。明胶中间层的引入可以有效调控界面聚合过程及聚酰胺层结构形貌, 还能有效解决聚酰胺层下渗问题[24]。为了分析明胶中间层对聚酰胺纳滤膜性能的影响, 分别调控明胶溶液浓度及沉积时间来进行研究并优化明胶过渡层的制备条件。

明胶浓度直接影响中间层的厚度和致密性。浓度过低会导致支撑不足使聚酰胺层产生缺陷; 浓度过高导致基膜孔道堵塞, 且过厚中间层带来的额外阻力使水通量大幅下降。当明胶浓度为 0.5% (w/v) 时(如图 7), 由于明胶浓度过低, 明胶层在基膜表面不连续, 使得基膜孔道暴露, 因此该膜通量高, 截留低(通量为 35.47 LMH/bar, 截留率为 73.76%)。在其他条件不变的情况下, 随着明胶溶液浓度的不断增加, RIP 膜的纯水通量呈现出先逐渐上升再下降的趋势。明胶浓度为 1.0% (w/v)、2.0% (w/v)、2.5% (w/v) 和 5.0% (w/v) 时, 复合膜纯水渗透通量分别为 22.72、22.77、20.8 和 18.68 LMH/bar。这是由于明胶亲水性和传质阻力的共同作用。当明胶浓度为 2.0% (w/v) 时, 纳滤膜纯水通量增加到了 22.77 LMH/bar, 这个阶段纳滤膜纯水通量的提升是因为明胶具有亲水性, 使复合膜具有较强的亲水性能。但当明胶浓度从 2.0% (w/v) 增加到 5.0% (w/v) 时通量下降, 这是因为随着明胶浓度的增加, 明胶的传质阻力增强。所以, 通过对不同

浓度的明胶溶液的条件探究得出, 明胶溶液浓度为 2.0% (w/v) 时最佳, 此时的复合膜水通量为 22.77 LMH/bar, 氯化镁截留为 83.56%。

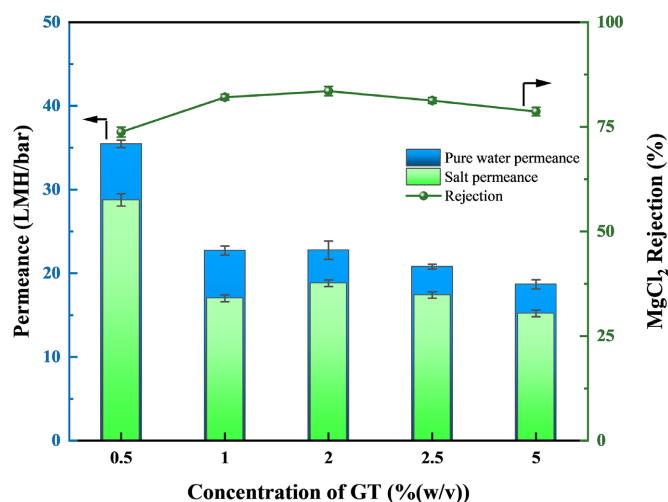


Figure 7. Effect of gelatin solution concentration on the performance of the composite NF membrane

图 7. 明胶溶液浓度对复合 NF 膜性能的影响

沉积时间影响明胶分子在基膜表面的吸附、铺展和孔道填充程度。时间太短会导致覆盖不均, 产生缺陷; 时间过长可能导致不必要的孔内堆积和层增厚。从图 8 中可以看出, 未沉积明胶中间层时, 纳滤膜虽然通量高(54.68 LMH/bar), 但截留性能较差(57.36%)。而沉积了明胶中间层后, 复合膜对氯化镁的截留明显提升(79.27%)。这是因为明胶中间层的引入, 可以为接下来的反向界面聚合反应提供完整且均匀的反应界面, 从而制备出具有高截盐性能的完整聚酰胺分离皮层。实验证明明胶沉积时间为 20 min 为最优条件, 故在接下来的性能测试中明胶层的沉积时间固定为 20 min。

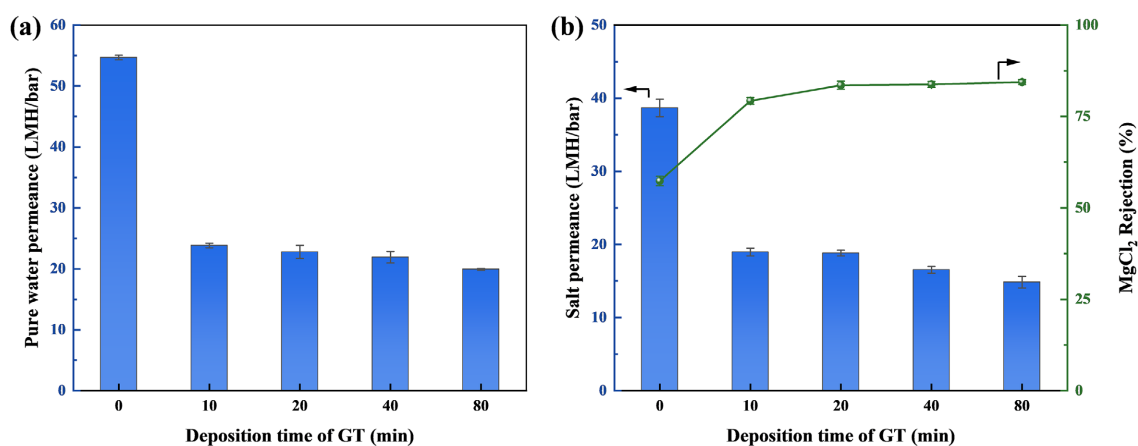


Figure 8. Effect of gelatin solution deposition time on the performance of the NF membrane: (a) Pure water flux; (b) MgCl₂ flux and rejection

图 8. 明胶溶液沉积时间对 NF 膜性能的影响: (a) 纯水通量; (b) 氯化镁通量与截留

结合以上分析结果, 最终确定了明胶支撑中间层的最佳制备条件为: 明胶溶液浓度为 2.0%(w/v), 沉积时间为 20 min。后续实验均在此条件所制备的明胶支撑中间层上进行。

界面聚合的工艺参数(PIP 浓度、TMC 浓度、界面聚合反应时间、后处理温度等)亦对聚酰胺层的形貌

结构形成有重要影响。本研究在固定油相溶液浓度为 0.2 wt% 的条件下, 探讨了 PIP 浓度及界面聚合反应时间对复合膜性能的影响。

PIP 浓度直接影响参与界面聚合的单体量, 进而决定 PA 层的厚度、交联密度和致密性。而界面聚合时间决定了界面聚合的反应程度和 PA 层的厚度。从图 9(a) 中可以看出, 当 PIP 浓度从 0.2 wt% 增加到 2.0 wt% 时, 复合膜的纯水通量由 29.90 LMH/bar 持续下降到 19.53 LMH/bar, 而截盐率由 75.23% 逐渐增加到 86.10%。在 PIP 浓度达到 1.0 wt% 后趋于稳定, 此时的截盐率为 83.57%。这主要是因为随着水相反应单体浓度的增加, 与油相单体于两相界面处迅速发生反应, 生成致密的聚酰胺分离皮层, 使得通量下降, 截留率增加。不过, 随着聚酰胺层致密度的增加, 两相间的传质阻力系数增大, 会抑制反应的继续进行, 导致聚酰胺层厚度增加速度变缓, 通量下降的速度也随之变缓。通过本组单因素变量实验可以得出, 水相溶液浓度在 1.0 wt% 时为最佳。该结果显示出比无明胶层的 IP-F 和 IP-R 法制备的 TFNC 膜[24]更优异的渗透通量。

从图 9(b) 中可以看出, 随着反应时间的延长, 复合膜的纯水通量先迅速下降(由 54.37 LMH/bar 下降至 29.27 LMH/bar), 后速度减慢, 同时截留率有一定增加(由 68.42% 增加至 79.86%)。这是因为两相单体一接触迅速反应, 形成大分子网络致密层, 随着反应时间的增加, 形成的聚酰胺层逐渐完整均匀。但是, 随着聚酰胺致密层厚度的增加, 其交联度可能会下降, 这是因为 PIP 不断向相界面处扩散, 复合膜致密层厚度也在不断增加, 基膜表面产生浓度梯度的变化, 使得交联度降低, 复合膜的截留性能下降, 且厚度的增加会与基膜结合不紧密。综合考虑, 在确保形成的聚酰胺分离皮层均匀完整的情况下, 最佳的反应时间为 80 s。

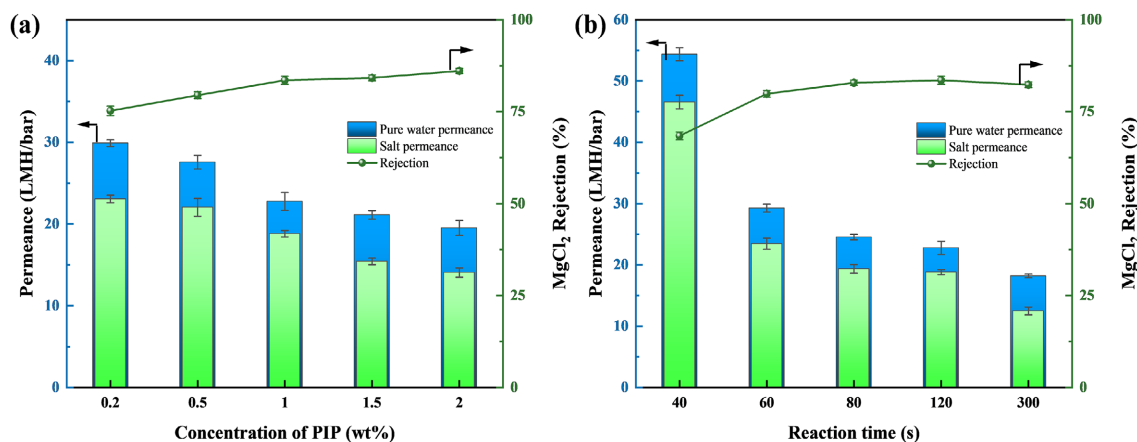


Figure 9. (a) Performance of PA/GT/CM composite membranes prepared by the IP-R method with varying PIP concentrations; (b) Separation performance of the composite NF membrane prepared by the IP-R method (1.0 wt% PIP) at different reaction times

图 9. (a) IP-R 法制备的不同 PIP 浓度的 PA/GT/CM 复合膜的性能; (b) IP-R 法(1.0 wt% PIP)制备的复合纳滤膜在不同反应时间下的分离性能

综上所述, 在明胶中间层上通过反向界面聚合制备聚酰胺纳滤膜的最佳制备条件为: 明胶溶液浓度为 2.0% (w/v), 明胶沉积时间为 20 min, 水相单体 PIP 浓度为 1.0 wt%, 界面聚合时间为 80s。

从图 10 中可以看出, 未界面聚合的陶瓷基底对氯化镁、硫酸镁和硫酸钠这三种盐几乎没有截留性能。相较于没有聚酰胺层的 CM 膜, 在陶瓷基底上通过反向界面聚合技术原位生成聚酰胺分离皮层所制备的 CM-RIP 膜, 其纯水通量大幅下降, 对三种盐的截留率上升, 但其截盐性能较差。这是因为反向界面聚合所制备的聚酰胺层存在严重的下渗问题, 导致该膜生成的聚酰胺分离层容易产生缺陷[34]。引入明胶中间层后, PA/GT/CM 膜的通量下降, 截留上升, 说明明胶过渡层可以有效地解决聚酰胺层的下渗问题, 为形成均匀完整的分离层提供有利支撑。

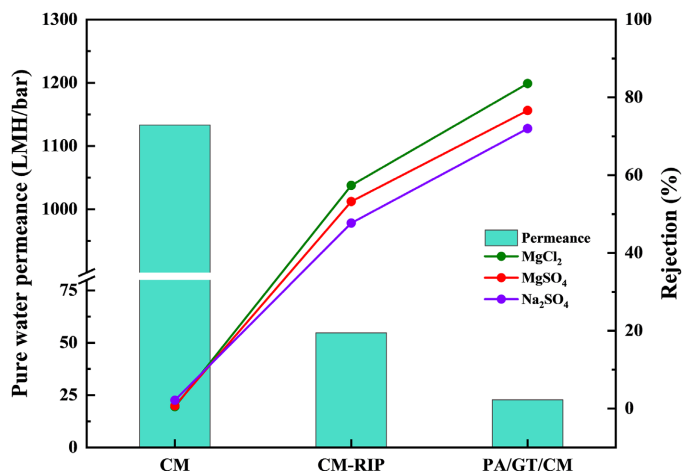


Figure 10. Comparison of salt rejection performance of the CM, CM-RIP, and PA/GT/CM membranes
图 10. CM、CM-RIP 和 PA/GT/CM 三种膜的截盐性能对比

图 11 评价了 PA/GT/CM 膜分离不同盐和染料的能力。该膜对这三种盐的截留性能如下： $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4$ ，该结果与文献中表面带正电荷的纳滤膜的特征一致[35]。该结果可以用纳滤膜的截留机理来解释(Donnan 效应和孔径筛分效应协同作用)。由于 PA/GT/CM 膜表面带正电，高价阳离子与膜表面之间存在较强的静电排斥作用，共价电荷较高的多价阳离子(Mg^{2+})比单价阳离子(Na^+)更有效地被排斥。同时，高价阴离子与膜表面之间的静电吸引力较强，因此二价阴离子(SO_4^{2-})的排斥效果低于一价阴离子(Cl^-)。此外，由于 Mg^{2+} 的斯托克斯半径比 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 大，受到空间位阻的影响， Mg^{2+} 更难通过聚酰胺分离层[36]。复合膜的截盐性能低于文献中类似的纳滤膜，这主要是因为本研究制备的聚酰胺分离皮层更薄[16]。此外，在对亚甲基蓝(MB, 373.9 Da)和刚果红(CR, 696.7 Da)两种染料的过滤实验中，PA/GT/CM 膜也展示出了良好的过滤性能，截留效果分别达到了 98.9%和 92.9%。对带正电荷的 MB 的截留主要是“Donnan 效应”及“孔径筛分效应”的协同作用，而对带负电荷的 CR 的截留只存在“孔径筛分效应”。表 2 罗列了部分与本研究相同电荷的纳滤膜对盐溶液的分离性能。可以看出 PA/GT/CM 膜具有更高的纯水通量和较高的盐截留。

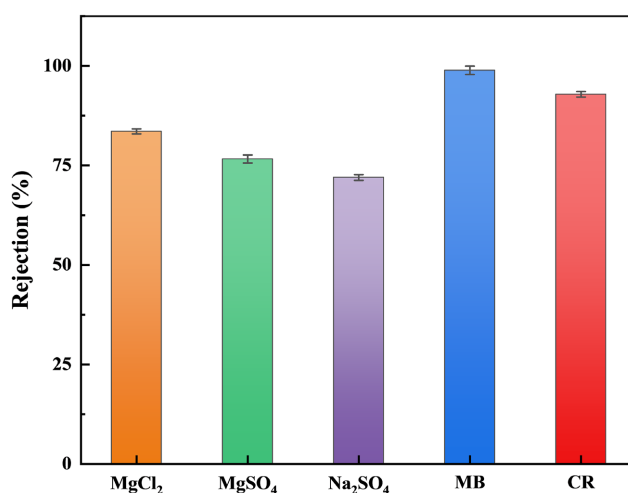


Figure 11. Rejection performance of the PA/GT/CM membrane for different salts and its separation performance for MB and CR dyes

图 11. PA/GT/CM 膜对不同盐的截留性能及对 MB 和 CR 染料的分离性能

Table 2. Comparison of separation performance of various positively charged composite nanofiltration membranes
表 2. 不同带正电荷复合纳滤膜的分离性能比较

Membrane	Permeance (LMH/bar)	Salt rejection (%)			Ref.
		MgCl ₂	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	
PES-graft-PEI/polydopamine	7.2	73.7	<40	<20	[37]
PES/PEI-graft-sulfobetaine methacrylate/TMC	13.2	50.4	50.4	50.4	[38]
PEI-TMC composite NF membrane	5.02	94.8	84.1	81.4	[39]
Composite NF hollow fiber membrane	-	70.4	36	-	[40]
PA/GT/CM	22.77	83.56	76.62	71.97	This work*

*: Abbreviations: PA, Polyamide; GT, Gelatin; CM, Ceramic substrate; MG, Microgel; NF, Nanofiltration; PES, Polyethersulfone; PEI, Polyethyleneimine; TMC, Trimesoyl chloride; PIP, Piperazine; SDS, Sodium dodecyl sulfate.

3.5. 复合纳滤膜的稳定性

在 0.4 MPa 下对 1000 ppm 的 MgCl₂ 水溶液进行 24h 过滤实验评估了 PA/GT/CM 复合膜的长期运行稳定性。结果如图 12(a)所示, 复合纳滤膜的截留保持在 80%以上, 渗透通量略有波动(约为 22.87 LMH/bar)。这表明制备得到的 PA/GT/CM 复合膜具有良好的长期运行稳定性。此外, 还对 PA/GT/CM 膜进行了耐高压稳定性测试(如图 12(b)), 实验结果显示在运行压力从 0.4 MPa 升高到 0.8 MPa 的条件下, 该复合膜渗透通量有所上升的同时截留率仍能保持稳定。0.4 MPa 下, 复合膜通量为 23.16 LMH/bar, 截留率为 84.58%; 0.8 MPa 下, 复合膜通量为 32.63 LMH/bar, 截留率为 81.03%。这表明 PA/GT/CM 膜具有良好的耐高压稳定性。以上结果说明明胶中间层的引入有利于反向界面聚合所制备的聚酰胺层的稳定性。

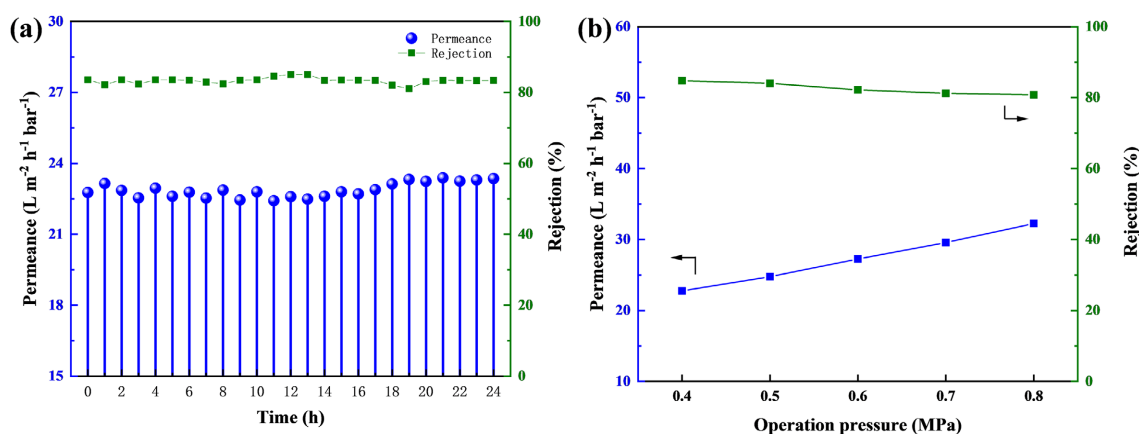


Figure 12. Stability tests of the PA/GT/CM membrane: (a) Long-term operational stability; (b) High-pressure stability
图 12. PA/GT/CM 膜的稳定性测试: (a) 长期运行稳定性; (b) 耐高压稳定性

3.6. 明胶中间层对 PA 层形成影响作用机理

从以上实验结果可以看出, 在陶瓷基底上, 明胶中间层的引入对聚酰胺分离皮层的形貌结构产生了至关重要的影响。无明胶过渡层时, 在陶瓷基底表面通过原位反向界面聚合反应所制备的纳滤膜存在严重缺陷和下渗问题[41]。引入明胶中间层后, 在油相溶液润湿的 PA/GT/CM 复合膜表面, 明胶分子与油相 TMC 分子通过化学键的相互作用形成交联网络结构[42] [43]。在随后的 IP-R 过程中, 油相溶液由于低密度不断

上浮, 带动初始形成的部分 PA 皮层向远离界面处不规则运动[44] [45], 从而在最终的 PA/GT/CM 复合膜分离皮层表面形成了明显的凸起结构[46]。明胶中间层与 RIP 工艺的协同作用机制体现在三个关键阶段: 预反应阶段: 明胶氨基与 TMC 部分酰化, 形成“单体储备库”; 聚合阶段: 水相 PIP 扩散至油水界面, 与 TMC 及明胶-TMC 中间体反应; 交联阶段: 形成明胶-聚酰胺互穿网络结构, 增强层间结合力。此外, 明胶富含的-OH 可以通过氢键相互作用增强与陶瓷基底的界面聚合力[47]; -COOH 基团可以为后续的界面聚合反应提供更多的反应位点; -NH₂ 基团可以提高膜表面亲水性[48]。

4. 结论

本研究通过使用机械强度更高的陶瓷多孔基底取代化学稳定性更差的有机基底, 并利用明胶作为中间层结合反相界面聚合的策略, 制备出了在分离含盐废水和染料污水方面具有良好分离性能的聚酰胺复合纳滤膜(PA/GT/CM)。探究了不同明胶中间层制备条件及反向界面聚合条件对复合膜纳滤性能的影响。可以通过调整明胶层传质阻力和亲水性之间的动态平衡来调整 NF 膜的分离性能。在优化条件下, PA/GT/CM 膜的水渗透通量高达 22.77 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹。所制备的超薄复合纳滤膜的厚度仅有 30 nm 且带有正电荷表面, 对 MgCl₂ 的截留率达 83%以上, 对 MB 染料的分离性能高达 98.9%。此外, PA/GT/CM 膜还显示出良好的长期稳定性, 在废水回收和海水淡化中具有很高的应用潜力。

致 谢

本研究得到国家自然科学基金(编号: 21606029); 重庆理工大学研究生创新项目(gzlcx20253313)的支持。

参考文献

- [1] Wang, X., Wang, B., Chen, Y., Wang, M., Wu, Q., Srinivas, K., *et al.* (2022) Fe₂P Nanoparticles Embedded on Ni₂P Nanosheets as Highly Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Water Splitting. *Journal of Materials Science & Technology*, **105**, 266-273. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.080>
- [2] Liang, D., Huang, J., Zhang, H., Fu, H., Zhang, Y. and Chen, H. (2021) Influencing Factors on the Performance of Tubular Ceramic Membrane Supports Prepared by Extrusion. *Ceramics International*, **47**, 10464-10477. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.235>
- [3] Li, Y., Shen, L., Zhao, D., Teng, J., Chen, C., Zeng, Q., *et al.* (2024) Design and Fabrication of Covalent Organic Frameworks Doped Membranes and Their Application Advances in Desalination and Wastewater Treatment. *Coordination Chemistry Reviews*, **514**, Article ID: 215873. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215873>
- [4] Sawunyama, L., Ajiboye, T.O., Oyewo, O. and Onwudiwe, D.C. (2024) Ceramic-Polymer Composite Membranes: Synthesis Methods and Environmental Applications. *Ceramics International*, **50**, 5067-5079. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.337>
- [5] Guo, H., Li, X., Yang, W., Yao, Z., Mei, Y., Peng, L.E., *et al.* (2022) Nanofiltration for Drinking Water Treatment: A Review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **16**, 681-698. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2103-5>
- [6] Shan, W., Bacchin, P., Aimar, P., Bruening, M.L. and Tarabara, V.V. (2010) Polyelectrolyte Multilayer Films as Back-flushable Nanofiltration Membranes with Tunable Hydrophilicity and Surface Charge. *Journal of Membrane Science*, **349**, 268-278. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.059>
- [7] Sun, C., Xiao, M., Tian, J. and Zhang, H. (2025) Surface Modification of PSF Membranes Using Interfacial Polymerization of BiOC(MIL-101(Fe))@PDA for Improving Photocatalytic Nanofiltration Performance toward Tetracycline. *Separation and Purification Technology*, **354**, Article ID: 129124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129124>
- [8] Zhao, Y., Liao, Y., Li, C., Yin, Y., Wang, R. and Liu, Y. (2024) Constructing Nanofiltration Membrane on Hydrophobic PVDF and PTFE Substrates via Reverse Interfacial Polymerization. *Separation and Purification Technology*, **334**, Article ID: 125944. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125944>
- [9] Wang, X., Mao, Y., Gao, N., Liao, Y. and Zhang, Y. (2024) Ceramic Supported Polyamide Composite Nanofiltration Membrane with a Glutaraldehyde Cross-Linked Chitosan Interlayer. *Journal of Water Process Engineering*, **68**, Article ID: 106566. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106566>

- [10] Li, H., Shi, W., Du, Q., Zhou, R., Zhang, H. and Qin, X. (2017) Improved Separation and Antifouling Properties of Thin-Film Composite Nanofiltration Membrane by the Incorporation of cGO. *Applied Surface Science*, **407**, 260-275. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.204>
- [11] Yuan, B., Yuan, S., Jia, C., Hu, P., Zhao, S., Ren, Y., *et al.* (2025) Hyperbranched Polymer Wrapped UiO-66-NH₂ as Covalent Intermediate Layer to Enhance Polyamide Membrane for Li⁺/Mg²⁺ Separation and Acid/alkaline Stability. *Desalination*, **593**, Article ID: 118212. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118212>
- [12] Liao, Z., Fang, X., Li, Q., Xie, J., Ni, L., Wang, D., *et al.* (2020) Resorcinol-Formaldehyde Nanobowls Modified Thin Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Nanofiltration Performance. *Journal of Membrane Science*, **594**, Article ID: 117468. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117468>
- [13] Baig, U., Waheed, A., Dastageer, M.A., Khairuddin, N.F.M. and Aljundi, I.H. (2024) Amino-Functionalization of Tungsten Oxide Nanoparticles for Stable Decoration in the Active Layer of Alumina-Supported Inorganic-Organic Hybrid Membrane with Super-Wettable and Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces for Crude Oil-In-Water Emulsion Separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 133007. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133007>
- [14] Wang, Q., Dong, Y., Ma, J., Wang, H., Xue, X., Bai, C., *et al.* (2023) Polyamide/Polyethylene Thin Film Composite (PA/PE-TFC) NF Membranes Prepared from Reverse-Phase Interface Polymerization (RIP) for Improved Mg(II)/Li(I) Separation. *Desalination*, **553**, Article ID: 116463. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116463>
- [15] Wang, X., Yeh, T., Wang, Z., Yang, R., Wang, R., Ma, H., *et al.* (2014) Nanofiltration Membranes Prepared by Interfacial Polymerization on Thin-Film Nanofibrous Composite Scaffold. *Polymer*, **55**, 1358-1366. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.007>
- [16] Wang, Y., Zhang, T., Shen, K., Wang, D. and Wang, X. (2024) Low Temperature Regulated Reverse Interfacial Polymerization for Fabricating Thin Film Composite Membranes Based on Nanofibrous Substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 133044. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133044>
- [17] Farahbakhsh, J., Vatanpour, V., Khoshnam, M. and Zargar, M. (2021) Recent Advancements in the Application of New Monomers and Membrane Modification Techniques for the Fabrication of Thin Film Composite Membranes: A Review. *Reactive and Functional Polymers*, **166**, Article ID: 105015. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105015>
- [18] Cui, X., Kong, G., Wei, S., Zhang, Z., Kang, Z. and Guo, H. (2024) Polymof Interlayers Modulated Interfacial Polymerization of Ultra-Thin Nanofiltration Membranes with Efficient and Stable Desalination Performance. *Journal of Membrane Science*, **702**, Article ID: 122780. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122780>
- [19] Burts, K.S., Plisko, T.V., Davydova, M.V., Makarava, M.S., Yuan, B., Penkova, A.V., *et al.* (2025) The Effect of Polydi-allyldimethylammonium Chloride Molecular Weight in the Intermediate Layer on the Structure and Performance of Thin Film Composite Membranes for Nanofiltration Prepared via Interfacial Polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **716**, Article ID: 136752. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.136752>
- [20] 兰洪凌. 基于中间层调控的复合纳滤膜性能优化和构效关系研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2022.
- [21] Dai, R., Yang, Z., Qiu, Z., Long, L., Tang, C.Y. and Wang, Z. (2022) Distinct Impact of Substrate Hydrophilicity on Performance and Structure of TFC NF and RO Polyamide Membranes. *Journal of Membrane Science*, **662**, Article ID: 120966. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120966>
- [22] Guo, S., Yan, X., Luo, Z., Zhang, J. and Yuan, C. (2024) Preparation of Positively Charged Nanofiltration Membranes: Manipulation of the Positive Charge. *Desalination*, **586**, Article ID: 117780. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117780>
- [23] Aljubran, M.A., Ali, Z., Wang, Y., Alonso, E., Puspasari, T., Cherviakovski, K., *et al.* (2022) Highly Efficient Size-Sieving-Based Removal of Arsenic(III) via Defect-Free Interfacially-Polymerized Polyamide Thin-Film Composite Membranes. *Journal of Membrane Science*, **652**, Article ID: 120477. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120477>
- [24] Shen, K., Cheng, C., Zhang, T. and Wang, X. (2019) High Performance Polyamide Composite Nanofiltration Membranes via Reverse Interfacial Polymerization with the Synergistic Interaction of Gelatin Interlayer and Trimesoyl Chloride. *Journal of Membrane Science*, **588**, Article ID: 117192. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117192>
- [25] Liao, Y., Gao, N., Zhao, Q., Wang, X. and Lin, S. (2025) Effect of Ceramic Substrate Pore Size on the Structure and Performance of Polyamide Nanofiltration Membrane via Interfacial Polymerization. *Journal of Membrane Science*, **731**, Article ID: 124227. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2025.124227>
- [26] Zhou, C., Shi, Y., Sun, C., Yu, S., Liu, M. and Gao, C. (2014) Thin-Film Composite Membranes Formed by Interfacial Polymerization with Natural Material Sericin and Trimesoyl Chloride for Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, **471**, 381-391. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.033>
- [27] Ikemoto, Y., Harada, Y., Tanaka, M., Nishimura, S., Murakami, D., Kurahashi, N., *et al.* (2022) Infrared Spectra and Hydrogen-Bond Configurations of Water Molecules at the Interface of Water-Insoluble Polymers under Humidified Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, **126**, 4143-4151. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01702>

- [28] Wang, Y., Wang, T., Li, S., Zhao, Z., Zheng, X., Zhang, L., *et al.* (2022) Novel Poly(Piperazinamide)/Poly(M-Phenylene Isophthalamide) Composite Nanofiltration Membrane with Polydopamine Coated Silica as an Interlayer for the Splendid Performance. *Separation and Purification Technology*, **285**, Article ID: 120390. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120390>
- [29] Joseph, J. and Jemmis, E.D. (2007) Red-, Blue-, or No-Shift in Hydrogen Bonds: A Unified Explanation. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 4620-4632. <https://doi.org/10.1021/ja067545z>
- [30] Ooyama, Y., Nagano, T., Inoue, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ohshita, J., *et al.* (2011) Dye-Sensitized Solar Cells Based on Donor- π -Acceptor Fluorescent Dyes with a Pyridine Ring as an Electron-Withdrawing-Injecting Anchoring Group. *Chemistry—A European Journal*, **17**, 14837-14843. <https://doi.org/10.1002/chem.201101923>
- [31] Wu, H., Tang, B. and Wu, P. (2013) Optimizing Polyamide Thin Film Composite Membrane Covalently Bonded with Modified Mesoporous Silica Nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, **428**, 341-348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.053>
- [32] Cheng, C., Shen, L., Yu, X., Yang, Y., Li, X. and Wang, X. (2017) Robust Construction of a Graphene Oxide Barrier Layer on a Nanofibrous Substrate Assisted by the Flexible Poly(Vinylalcohol) for Efficient Pervaporation Desalination. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 3558-3568. <https://doi.org/10.1039/c6ta09443k>
- [33] Tamer, T.M., Hassan, M.A., Ragab, A., Yao, R., Mohy-Eldin, M.S., Hassan, N., *et al.* (2026) Fabrication of Bioactive Gelatin Boosted by Vanillylideneacetone with Enhanced Antioxidant Performance: *In Vitro*, Molecular Docking, and Pharmacokinetic Studies. *Materials Chemistry and Physics*, **355**, Article ID: 132202. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2026.132202>
- [34] 王晨霞, 杨庆, 陈欣, 等. 芳香聚酰胺反渗透复合膜界面聚合影响因素分析[J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 1056-1059, 1063.
- [35] Zheng, Y., Yao, G., Cheng, Q., Yu, S., Liu, M. and Gao, C. (2013) Positively Charged Thin-Film Composite Hollow Fiber Nanofiltration Membrane for the Removal of Cationic Dyes through Submerged Filtration. *Desalination*, **328**, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.009>
- [36] Wang, D., Su, M., Yu, Z., Wang, X., Ando, M. and Shintani, T. (2005) Separation Performance of a Nanofiltration Membrane Influenced by Species and Concentration of Ions. *Desalination*, **175**, 219-225. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.009>
- [37] Zhang, R., Su, Y., Zhao, X., Li, Y., Zhao, J. and Jiang, Z. (2014) A Novel Positively Charged Composite Nanofiltration Membrane Prepared by Bio-Inspired Adhesion of Polydopamine and Surface Grafting of Poly(Ethylene Imine). *Journal of Membrane Science*, **470**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.006>
- [38] Ma, T., Su, Y., Li, Y., Zhang, R., Liu, Y., He, M., *et al.* (2016) Fabrication of Electro-Neutral Nanofiltration Membranes at Neutral Ph with Antifouling Surface via Interfacial Polymerization from a Novel Zwitterionic Amine Monomer. *Journal of Membrane Science*, **503**, 101-109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.038>
- [39] Xu, P., Wang, W., Qian, X., Wang, H., Guo, C., Li, N., *et al.* (2019) Positive Charged PEI-TMC Composite Nanofiltration Membrane for Separation of Li^+ and Mg^{2+} from Brine with High $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ Ratio. *Desalination*, **449**, 57-68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.019>
- [40] Li, X., Zhang, C., Zhang, S., Li, J., He, B. and Cui, Z. (2015) Preparation and Characterization of Positively Charged Polyamide Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membrane for Lithium and Magnesium Separation. *Desalination*, **369**, 26-36. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.027>
- [41] Yan, H., Miao, X., Xu, J., Pan, G., Zhang, Y., Shi, Y., *et al.* (2015) The Porous Structure of the Fully-Aromatic Polyamide Film in Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, **475**, 504-510. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.052>
- [42] Ghosh, A.K. and Hoek, E.M.V. (2009) Impacts of Support Membrane Structure and Chemistry on Polyamide-Polysulfone Interfacial Composite Membranes. *Journal of Membrane Science*, **336**, 140-148. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.024>
- [43] Singh, P.S., Joshi, S.V., Trivedi, J.J., Devmurari, C.V., Rao, A.P. and Ghosh, P.K. (2006) Probing the Structural Variations of Thin Film Composite RO Membranes Obtained by Coating Polyamide over Polysulfone Membranes of Different Pore Dimensions. *Journal of Membrane Science*, **278**, 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.039>
- [44] Pang, S., Zuo, H., Ma, G., Duan, M. and Li, X. (2024) Quantitative Analyzing the Effect of Pore Distribution on Formation of Active Layer for Forward Osmosis Membrane. *Surfaces and Interfaces*, **51**, Article ID: 104693. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104693>
- [45] Caglar, B., Tekin, C., Karasu, F. and Michaud, V. (2019) Assessment of Capillary Phenomena in Liquid Composite Molding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **120**, 73-83. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.02.018>
- [46] Ba, L., Chen, C., Meng, R., Chen, Y., Wu, Y., Liu, Y., *et al.* (2025) A New Method for the Mitigation of Piperazine

-
- Transfer Rate to Prepared Nanofiltration Membranes by Modified PVDF Substrate through MOF-303@GO. *Separation and Purification Technology*, **361**, Article ID: 131302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131302>
- [47] Zhang, Q., Zhang, Z., Dai, L., Wang, H., Li, S. and Zhang, S. (2017) Novel Insights into the Interplay between Support and Active Layer in the Thin Film Composite Polyamide Membranes. *Journal of Membrane Science*, **537**, 372-383. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.033>
- [48] Xu, F., Wei, M., Zhang, X. and Wang, Y. (2020) Effect of Hydrophilicity on Water Transport through Sub-Nanometer Pores. *Journal of Membrane Science*, **611**, Article ID: 118297. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118297>