

• 研究论文 •

亚孔径分子在半透膜中的截留机制

兰政融*

(宁夏大学化学化工学院 银川 750021)

摘要: 系统考察了半透膜选择性透过机理与实验现象间的差异。现有理论难以解释为何众多小分子溶质在理论上可透过半透膜,却在实践中被意外截留。通过计算常见有机物的流体力学直径并与醋酸纤维素膜孔径对比,证实即使满足尺寸透过条件,意外截留现象仍普遍存在。在确认此异常截留现象普遍存在的基础上,进而提出 2 种潜在机制假说以阐释其成因: (1) 分子间成团效应,溶质分子在膜孔道内或进孔前可能因分子间作用力(如氢键、疏水相互作用)发生聚集,形成动力学尺寸大于膜孔径的临时性或稳定性聚集体; (2) 膜孔道动态堵塞效应,特别是对于长链化合物,其分子链可能在膜孔道内发生缠绕、吸附或架桥,从而物理性地缩小或阻塞传输通道,改变膜的有效过滤性能。为验证上述假说,设计并进行了 4 组验证性实验。实验结果表明,分子成团与孔道堵塞证实为导致意外截留现象的关键机制。值得注意的是,研究确认长链化合物在膜孔径内引发的堆叠与吸附是水体处理应用中造成半透膜污染(膜污染)的一个主要成因。此发现将异常截留现象与实际应用中的膜性能衰减问题建立了直接联系。

关键词: 半透膜; 选择透过性; 醋酸纤维素膜; 膜污染

Retention Mechanisms of Sub-Pore-Size Molecules in Semipermeable Membranes

LAN Zheng-rong*

(Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Abstract: This study systematically investigated the anomalous retention of small-molecule solutes during semipermeable membrane filtration. Experimental results confirm the widespread occurrence of this phenomenon, even when the hydrodynamic diameters of the solutes are smaller than the nominal membrane pore sizes. Two underlying mechanisms have been proposed and validated: (1) molecular agglomeration *via* intermolecular interactions (*e.g.*, hydrogen bonding), which forms larger clusters that hinder permeation, and (2) dynamic pore blockage caused by the adsorption and stacking of long-chain compounds within the pores. Both mechanisms were identified as key contributors to unexpected solute retention. These findings directly link the fundamental filtration behavior to practical membrane fouling, offering important insights into the understanding and design of membrane separation processes.

Keywords: Semi-permeable membrane; Selective permeability; Cellulose acetate membrane; Membrane fouling

引用: 兰政融. 亚孔径分子在半透膜中的截留机制. 高分子通报, 2026, 39(5), 793–798.

Citation: Lan, Z. R. Retention mechanisms of sub-pore-size molecules in semipermeable membranes. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(5), 793–798.

2025-12-09 收稿, 2026-02-05 录用, 2026-04-09 网络出版

* 通信联系人: 兰政融, E-mail: yunsd1430297834@126.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.25.360

半透膜自 20 世纪 60 年代以来,已被广泛开发并应用于多个重要工业领域,成为现代分离技术中不可或缺的一部分。在选择透过性机制方面,传统理论指导^[1]认为,透过性主要基于尺寸排阻和溶解-扩散等原理,根据分子的大小、极性和电荷等特性对物质进行选择分离。较新的理论指导^[2]认为,渗透质-聚合物体系之间存在相互作用,本身具有一种特定的传输方程和边界条件。依据以上理论,分子量小的物质应能够顺利通过膜的孔隙,大分子物质则会被截留。采用醋酸纤维素膜进行分离时^[3,4],观察到一些分子量较小的物质,尽管其流体力学直径远小于指导直径,但该分子仍被膜有效截留,未能实现预期中的透膜传输。需要指出的是,这种“尺寸与渗透性悖反”的现象并非孤例,在综述文献中已将其视为基本条件和隐性前提^[5]。这一现象揭示了当前理论在阐释分子跨膜传递机理上存在局限性,本研究致力于揭示控制该现象的分子尺寸因素,以期对半透膜的传递原理提供新的理论视角。

本研究首先通过计算评估了目标分子的流体力学直径,并基于理论预测其应可透过,随后再现截留现象,最终根据结果探究其原因。

1 实验部分

1.1 理论计算

《膜技术手册》中有多种测定和计算膜的孔径与分子直径的方法,其中常用的计算公式有 2 个^[1],分别为流体力学直径(d_1)和量球直径(d_2)公式:

$$d_1 = 2 \left(\frac{2\eta KM}{4\pi N_L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{3M}{4\pi\rho N_A}} \quad (2)$$

式中, η 为特性黏数、 K 为 Schulz-Blaschke 数、 M 为摩尔质量、 N_L 为 Loschmidt 数、 N_A 为 Avogadro 常数。

以乙醇分子为例,经验公式计算分子大小为 0.54 nm、量球直径公式为 0.56 nm,偏差为 3.5%。2 种计算方法,均接近于分子筛法测得的乙醇分子直径 0.47 nm。考虑到分子筛法在吸脱附过程中发生形变导致测得数据偏小^[6],符合计算结果。本研究针对分子在宏观上的透过现象,简取以量球公式为准。

分别计算出其他具有代表性的分子大小:DMF、苯、丙三醇、抗坏血酸、葡萄糖、硬脂酸钠、聚氧乙烯山梨醇酐单硬脂酸酯(吐温 60)、蔗糖脂肪酸酯、三油酸甘油酯。计算结果见表 1 所示。

表 1 随机取样部分常见有机物的分子量与直径

Table 1 Molecular weight and diameter of randomly selected common organic compounds

分子	分子量(g/mol)	直径(nm)
乙醇	46.07	0.56
DMF	73.09	0.55
苯	78.11	0.59
丙三醇	92.09	0.54
抗坏血酸	176.12	0.59
葡萄糖	180.16	0.67
硬脂酸钠	306.46	1.06
吐温 60	606.83	1.24
蔗糖脂肪酸酯	626.78	1.26
三油酸甘油酯	885.43	1.96

注:取样为随机抽取的常见有机物及廉价食品添加剂,易复现实验,无特殊原因。

为确保数据准确,查阅数据^[7]进行验证,葡萄糖的动态光散射最大峰值直径为 0.7 nm,与计算结果偏差 4.4%。

实验使用的半透膜为 450、1000、5000 nm 孔径醋酸纤维素膜,为非对称相转化膜,常用铸膜液法制得。醋酸纤维素膜的表面致密层由超微小球晶不规则填充而成,球晶之间的三角形间隙形成了细小孔径,而这些孔径提供了分离的基础路径。醋酸纤维素膜的孔径大小多数不均一,通过文献得到其偏差值在 -77%~+23%^[8],也有文献测得平均偏差值在 -19.34%^[9],本研究所探究的为亚孔径分子,故取最小值 -77%: 103.5 nm。同时,半透膜的浸润性与荷电性会影响分子的透过速率,对截留分子量,也就是分子粒径几乎无影响^[10],故不考虑醋酸纤维素膜的浸润性与荷电性。

以上所选物质直径远小于 103 nm,理论上可以透过。首先对粒径远小于孔径的分子却仍被膜有效截留进行验证实验。

1.2 实验材料

半径 1 cm 的 U 型管;孔径分别为 450、1000、5000 nm 的醋酸纤维素膜(成都菲尔斯特仪器)、乙醇、DMF、苯、丙三醇、抗坏血酸、葡萄糖、硬脂酸钠、吐温 60、食品级纯甘蔗脂肪酸酯、食品级纯三油酸甘油酯。除甘蔗脂肪酸酯、三油酸甘

油脂从食品添加剂公司采购外,其他有机物均从上海麦克林生化科技股份有限公司采购,纯度为分析纯。

1.3 实验部分

1.3.1 物质的透过性探究

测定液态化合物,将半透膜固定于U形管中部。为降低液体静压对半透膜造成结构性损伤的风险,于U形管两侧缓慢注入等量待测液态化合物,直至两侧液面高度差稳定为3 cm (对应液体体积差约为10 mL)。随后观察液面变化,若两侧液面自发趋于平衡,则表明被测化合物分子可透过该半透膜。

测定固态化合物,在U形管左侧注入目标固态化合物的饱和溶液,右侧注入等高度的纯水。在恒定温度下静置72 h,使其自由渗透。渗透结束后,测定右侧液体的密度。若其密度显著高于纯水密度(1.00 g/cm³),则表明该固态化合物分子已透过半透膜。

为避免半透膜因环境因素和试剂因素而出现透过性的性质变化,每次实验均取一片全新的半透膜,为保证严谨性,将实验重复3次,后取平均值,得到透过所需时间。

实验的结论见表2和表3(实验均在20 °C、90 kPa条件下完成)。

表2 取样的液体有机物在450 nm孔径醋酸纤维素膜中透过性实验结果

Table 2 Permeability results of selected liquid organic compounds in 450 nm cellulose acetate membrane

分子	液面是否持平	最大直径 (nm)	醋酸纤维素膜流速 (mL/(cm ³ ·h ⁻¹))
乙醇	是	0.56	0.796
DMF	—	0.55	—
苯	是	0.59	0.159

注: DMF为极强极性溶剂,为醋酸纤维素的常见良好溶剂^[11],故在加入的瞬间溶解,无法进行透过性测试获得数据。

为证明存在截留现象,补充进行了对照实验:选用孔径为5000 nm的半透膜,以三油酸甘油酯为测试对象。在持续渗透24 h后,测得U形管右侧液体密度为1.0011 g/cm³,该数值虽略有上升,但仍远低于其饱和溶液的预期密度值。

实验过程中还观察到一个重要现象:在部分固态有机物的渗透实验结束后,取下半透膜时,发现其表面附着有一层黏稠的液态物质。

表3 取样的固体有机物在450 nm孔径醋酸纤维素膜中透过性实验结果

Table 3 Permeability results of selected solid organic compounds in 450 nm cellulose acetate membrane

分子	最大直径/nm	右侧液体密度/g·cm ⁻³
抗坏血酸	0.59	1.0052
葡萄糖	0.67	1.0273
硬脂酸钠	1.06	1.001
吐温60	1.24	1.001
蔗糖脂肪酸酯	1.26	1.0005
三油酸甘油酯	1.96	1.0004

注:在渗透过程中,每隔2 h会轻微搅拌左侧溶液。

上述结果表明,截留现象确实存在。即使待测物质的分子尺寸或分子量在理论上远小于半透膜的标称孔径,也并不能据此断定其一定能够自由透过该半透膜。二者之间并非简单的尺寸筛分关系。

1.3.2 截流现象的成因及验证性实验

基于上述实验观察,并结合相关文献,笔者从微观与宏观层面提出以下2种猜想,以解释所发现的异常截留现象。

(1)含有羟基的有机物在分子间形成氢键链接,浓度过高时,形成分子尺寸大于半透膜标孔径的分子团簇,从而在宏观上表现出流速极慢、意外截留的现象。河北大学赵萌研究了在微观层面氢键对选择透过性的影响^[12],侧面支持了该猜想。

(2)长链或具有柔性结构的化合物在接近或通过膜孔时,可能发生空间构象变化(如折叠)或与孔壁发生吸附,进而与后续分子堆叠,物理性阻塞膜孔通道。这是在处理污水时,半透膜失活的主要原因。之前观察到的附着于膜表面的黏稠物质,可视为此种吸附/阻塞过程的直观证据。

对猜想一进行实验验证:准备纯丙三醇、75 wt%丙三醇、50 wt%丙三醇、25 wt%丙三醇进行透过性实验。由于引入了水作为溶剂,水分子的透过会影响液面持平结果,原适用于纯液态化合物的测定方法不适用,故对方法进行了调整,通过监测渗透发生后右侧液室(初始为纯水)的密度变化,来判断丙三醇分子是否透过半透膜。

首先配制了纯丙三醇及其质量分数分别为75%、50%、25%的水溶液,并预先测定其密度依次为1.26、1.20、1.15、1.07 g/cm³。根据理想混合模型计算,若溶质完全自由透过,达到平衡时右

侧液室将分别形成质量分数约为 50.0%、37.5%、25.0%、12.5% 的丙三醇溶液,其对应的理论平衡密度分别为 1.15、1.11、1.07、1.04 g/cm³。

在 U 形管左侧液室依次加入上述不同浓度的丙三醇溶液,右侧液室则加入等液面高度的纯水。装置静置,使其在浓度差驱动下自由渗透。实验的核心观测指标为右侧液室密度达到其对应理论平衡值所需的时间,并据此计算平均渗透速率(图 1)。

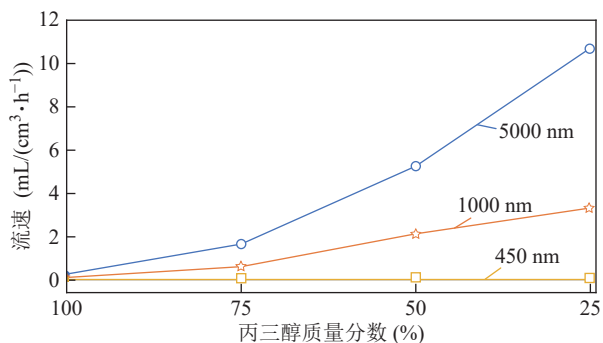


图 1 分子间成团效应对透过性的影响

Figure 1 Effect of molecular agglomeration on permeability

同时,为补充验证猜想一,考虑到温度会影响氢键的形成,故分别在 5、90 °C 下重复 5000 nm 半透膜的透过性实验,实验结果如图 2 所示。

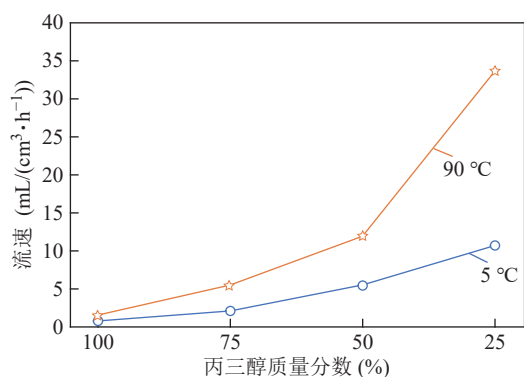


图 2 温度对氢键的影响

Figure 2 Effect of temperature on hydrogen bonding

对猜想二进行实验验证:在 U 形管左侧液室注入目标固态化合物的饱和溶液,右侧液室注入等液面高度的纯水。此后,每隔 12 h 将装置两侧的液体移出,更换一张全新的、孔径为 450 nm 的醋酸纤维素半透膜,随后将原液体注回并继续渗透实验。此过程重复进行,直至两侧液体的密度不再变化(即达到渗透平衡)。记录达到平衡时所需更换的半透膜总数量,该指标用于证明膜孔因吸附或阻塞而失活的速率与程度。

不同测试物质达到渗透平衡时的密度,以及在此过程中累计更换的醋酸纤维素膜数量见表 4。

表 4 分子间堆叠在半透膜孔对透过性影响

Table 4 Effect of molecular stacking on permeability within semipermeable membrane pores

分子	持平密度 (g/cm ³)	更换醋酸纤维素膜(张)
抗坏血酸	1.0253	4
葡萄糖	1.1024	7
硬脂酸钠	1.0095	6
吐温 60	1.0182	>10

在针对猜想二的验证实验中,甘蔗脂肪酸酯与三油酸甘油酯分子表现出过强的膜面吸附效应,所需更换的醋酸纤维素膜(450 nm)数量远大于 10,实验操作繁琐,故舍去了二者的实验数据。

同时,为验证猜想二,进行额外验证性实验:将在蔗糖脂肪酸酯中渗透后的半透膜进行简单清理,擦掉表面的黏稠物质,再重复图 1 实验,查看其对持平所需使用的影响程度,结果见表 5。

表 5 使用失活后 450 nm 半透膜重复进行丙三醇渗透性实验结果

Table 5 Permeability test results of glycerol using a deactivated 450 nm semipermeable membrane

丙三醇质量分数 (%)	右侧持平密度 (g/cm ³)	醋酸纤维素膜流速 (mL/(cm ³ ·h ⁻¹))
100	1.15	<0.001
75	1.11	<0.001
50	1.07	<0.001
25	1.04	0.0106

从 75 wt% 的丙三醇开始,在透过 10 天后,液面几乎无变化,透过半透膜极其困难,此时半透膜已彻底失去选择透过性。

2 结果与讨论

由图 1 实验结果可见,随着溶液浓度的下降,透过半透膜的速度明显上升,说明丙三醇分子透过半透膜的速率受浓度影响。而与浓度有强相关性的是分子内的氢键链接与堆叠效应,该实验证明了影响分子透过半透膜速率的因素之一便是分子间的氢键相互链接聚集堆叠,宏观表现为密度与黏稠性的增强。

图 2 的实验结果较为复杂,为使数据更客观,加入纯水的空白对照后,从表 6 可以看出其流速的变化趋势。

表6 不同质量分数下丙三醇随着温度升高导致流速的变化

Table 6 Effect of temperature on flow velocity of glycerol at different mass fractions

温度	流速 (mL/(cm ³ ·h ⁻¹))				纯水
	100 wt% 丙三醇	75 wt% 丙三醇	50 wt% 丙三醇	25 wt% 丙三醇	
5 °C	0.2816	1.6667	5.2631	10.7143	23.0947
90 °C	0.9682	5.0000	11.5385	33.6729	85.6898
流速提升倍率	3.4382	3.0000	2.1923	3.1428	3.7103

当质量分数<75%时,速率升高的因素以分子热运动为主;而当质量分数>75%时,速率升高的因素以破坏氢键、减少分子粒径为主。

因此,可以得出第一个结论:液体透过半透膜的速率、截留率,受到溶液体系内氢键浓度的影响,宏观表现为液体的密度和黏稠度。黏稠度越高,透过的速率越低、透过性越低。

由表4实验结果可见,固体普遍在更换了数张新的半透膜后重新进行渗透,均出现了U型管两边液体持平的现象,将半透膜上的物质刮下后,简单进行验证实验:均可以溶于水中。抗坏血酸半透膜上物质可以还原高锰酸钾,说明该物质是抗坏血酸;葡萄糖半透膜上物质通过还原性糖验证实验,说明该物质是葡萄糖。

同时笔者注意到,硬脂酸钠与吐温60的分子量相差仅有300,后者却显著出现了截留的现象。联系目前最新的Flory-Huggins晶格理论,长链与多孔结构的交错缠绕结合或许是意外截留现象的主要成因。目前膜污染应用研究认为,天然有机物(NOMs)是造成膜污染的主要成因^[13],在此基础上可以进一步推论,长链化合物是天然有机物膜污染中的重要组成成分。本实验也表明了存在意外截留时的解决方案:在实际操作中更换新的半透膜。

由表5实验结果可见,使用表3实验的失活半透膜后,持平所需时间明显延长,也表明化合物与半透膜多孔结构相互交错,导致失活。

因此,可以得出第二个结论:长链化合物溶解在水中,透过半透膜时,与半透膜的多孔结构相互交错缠绕,从而导致半透膜的失活。需要更换半透膜才可继续渗透。并且根据实验数据,长链化合物的污染很有可能是膜污染的主要成因。

3 结论

无法通过分子的大小、半透膜孔径的大小来判断该分子能否透过半透膜,即使理论上分子直径远小于半透膜孔径,也会因为分子在半透膜孔内的堆叠、分子间成团,导致分子与半透膜相互交错,出现半透膜失活。根据少量样本推断,在分子量大于200的化合物中均会出现该效应。

长链化合物在分子孔径内的堆叠,无关半透膜孔径的大小,随着半透膜的孔径增大,该现象会延缓出现,但无法避免。并且长链化合物的孔径堵塞很可能是目前半透膜应用时出现膜污染的主要成因。完全避免该现象实为一大挑战,但使用合适孔径的半透膜,或是先一步将长链化合物降解后再进行渗透^[14],可以减弱相关的现象。

液体化合物的黏度系数过大时,会出现分子间成团现象,而无法透过半透膜,或是透过速率大幅度降低,实用性大幅下降。使用孔径合适的半透膜、降低液体的浓度、提高液体温度、使用合适的极性试剂,均可以破坏氢键,从而明显减弱相关现象。

说明: 本文的英文部分由Deep Seek辅助翻译完成。

参考文献

- 1 邓麦村,金万勤.膜技术手册.北京:化学工业出版社,2020.68.
- 2 Wadhawan, J. D.; Craster, B.; Lawrence, N. S.; Kelly, S. M. Regular solution theory for polymer permeation transients: a toolkit for understanding experimental waveshapes. *Langmuir*, **2020**, 36(18), 5003–5020.
- 3 谷卫忠,王振基,程志,张硕,郭丁凯.反渗透膜技术在处理工业废水中的应用研究. *山西化工*, **2025**, 45(10), 161–163.
- 4 薛念涛,潘涛.正渗透浓差极化与膜污染特征的研究进展. *膜科学与技术*, **2015**, 35(5), 109–113.
- 5 周新军,黄春霞.醋酸纤维素的应用开发研究进展. *辽宁化工*, **2022**, 51(9), 1311–1315.
- 6 Xiong, H.; Liu, Z. Q.; Chen, X.; Wang, H. Q.; Qian, W. Z.; Zhang, C. X.; Zheng, A. M.; Wei, F. In situ imaging of the sorption-induced subcell topological flexibility of a rigid zeolite framework. *Science*, **2022**, 376(6592), 491–496.
- 7 丹东百特仪器有限公司.使用BeNano表征单糖分子的粒径及其分布[EB/OL]. (2022-12-26) [2026-03-03].

- <http://www.bettersize.net/bettersize-Article-3234210/>.
- 8 胡勇涛, 刘晓艳. 可降解醋酸纤维素/聚乳酸复合纤维过滤膜的制备及其水过滤性能研究. 纺织科学与工程学报, **2025**, 42(6), 51–56.
 - 9 董泽亮, 张艳萍, 赵静红, 高春娟. 多孔分离膜孔径测定方法. 净水技术, **2025**, 44(11), 148–156.
 - 10 周源. 醋酸纤维素膜的制备及其分离和光学性能的研究. 四川大学硕士学位论文, **2023**.
 - 11 李冰艳. 醋酸纤维素复合纤维膜的结构调控及其过滤性能研究. 苏州大学博士学位论文, **2022**.
 - 12 赵萌. 介观尺度下氢键流体聚集态结构及渗透压研究. 河北大学硕士学位论文, **2017**.
 - 13 张金. 深化研究反渗透膜的污染成因及其清洗方法. 中国设备工程, **2025**, (16), 124–126.
 - 14 李成. 煤化工废水难降解有机物的处理技术进展. 化工安全与环境, **2024**, 37(10), 54–56.