

SWNT/PA 薄层复合反渗透膜的分子动力学模拟研究

陈 赓, 张 俊, 刘 璇*

(上海海洋大学 工程学院, 上海 201306)

摘要: 采用分子动力学方法,设计了一种新型的单壁碳纳米管(SWNT)/聚酰胺(PA)薄层复合(TFC)反渗透(RO)膜结构,并建立相应模型开展复合膜水渗透系数及反渗透截盐机理研究。首先,建立 PA 膜模型,分析了膜厚度对水渗透系数的影响,发现水渗透系数随着膜厚度下降而增加的规律;同时,进行 PA 膜溶胀模拟测试,确定聚合物交联度(DPC)为 83%时 PA 膜最为稳定。在此基础上,建立了 SWNT/PA 膜模型,并采用其对初始浓度为 0.25 mol/L 的混合盐水进行过滤测试,发现复合膜在保留高截留率的同时,水渗透系数可增至 70.391 L/(m²·h·MPa),是 PA 膜的 1.5 倍。复合膜性能的提升可归因于 SWNT 的掺杂不仅扩大了 PA 膜孔隙,而且增加了水分子传输通道。本研究从微观层面揭示了 PA TFC 反渗透膜的反渗透机理为尺寸筛分效应,为合理设计高性能复合反渗透膜提供了有益的理论参考。

关键词: 聚酰胺; 反渗透; 分子动力学模拟; 碳纳米管

中图分类号: TQ019 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0092-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.011

随着世界人口高速增长,工业及生活用水对于淡水资源的需求日益提升,水环境问题成为制约人类社会发展的的重要因素。过滤技术是高效、经济、大批量获得淡水资源的重要方式之一。传统的过滤技术在水处理方面效率低、耗能高,且附带的污染大^[1-4]。膜技术具有低能耗、低成本、分离效果优异、操作简便、对环境友好等优点,是面向海水淡化、废水处理、水质软化等领域的有效解决方案。

在众多水处理膜中,聚酰胺薄膜凭借其出色的反渗透性能得以广泛应用,但其一直存在水通量较低的缺陷^[5-6]。可采用内部添加金属有机骨架(MOFs)^[7]、共价有机骨架(COFs)^[8]、多孔有机笼(POCs)^[9]、纳米颗粒^[10-11]、纳米片^[12-13]等解决此问

题。其中,碳纳米管(CNT)因具有内部超疏水特性、孔径长度可调节等优点脱颖而出。Wang 等^[14]将改性后的单壁碳纳米管(SWNT)作为纳米填料,制备了 PA/SWNT 薄层复合(TFC)反渗透膜,实验数据显示几种不同 SWNT 含量的复合膜水通量相较于纯 PA 膜提升了 20%以上,截盐率高达 98%,相较于 PA 膜下降了 0.5%左右。Zhao 等^[15]制备了改性多壁碳纳米管(MWNTs)/PA 反渗透膜,水通量较 PA 膜提升近 1 倍,但对盐的截留率为 90%,比 PA 膜下降了 5%。以上实验研究均以牺牲截留率来改善水通量。考虑到哌嗪(PIP)作为水相单体时能够使 PA 膜具备更高的水渗透系数,以 PIP 为水相单体、均苯三甲酰氯(TMC)为油相单体,在两

收稿日期: 2024-10-16; 修改稿收到日期: 2025-02-15

第一作者简介: 陈 赓(1999-),男,浙江金华人,硕士研究生,主要从事碳纳米管/聚酰胺薄层复合反渗透膜的分子动力学模拟研究。* 通讯作者, E-mail: xliu@shou.edu.cn

引用本文: 陈 赓,张 俊,刘 璇. SWNT/PA 薄层复合反渗透膜的分子动力学模拟研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 92-99.

Citation: Chen Z, Zhang J, Liu X. Molecular dynamics simulation of SWNT/PA thin-layer composite reverse osmosis membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 92-99.

相接触面进行界面聚合形成的聚酰胺薄膜能够在保持高截盐率的同时,拥有较高的水通量。本团队设计了一种新型 SWNT/PA 反渗透膜,通过改变 SWNT 的含量调控复合膜孔隙,使复合膜获取更高水渗透系数的同时,保持原有截留率基本不变,并开展了较为少见的 PA 膜溶胀模拟等相关分子动力学模拟研究。通过分子动力学模拟突破了实验研究的局限性,深入揭示了 SWNT/PA 膜的反渗透截盐机理。

1 数字建模与模拟步骤

1.1 模型建立及初始化

在真空盒子中,放入 12 个 PIP 分子与 8 个 TMC 分子,然后进行正则(NVT)系综 300 K 下的

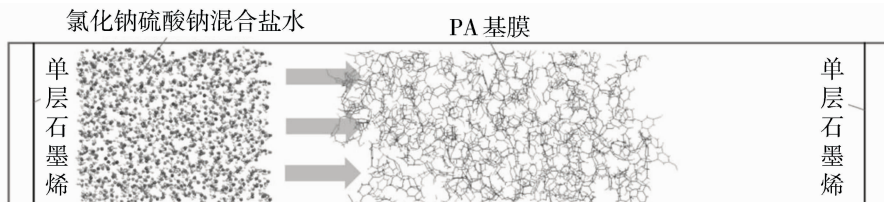


图1 PA膜截盐模拟系统 VMD(Visual molecular dynamics)显示

Fig. 1 PA membrane filtration simulation system VMD display

图1的截盐模拟系统中,左侧为混合盐水的球棍模型,包括水分子、氯离子、硫酸根离子与钠离子,中间线性模型为 PA 膜,边框为系统盒子,两侧黑色线条为单层石墨烯。采用 GaussView 5.0 建立模型,水分子、TMC 与 PIP 均采用 Gromos^[19] 力场,两侧用于限位的单层石墨烯模型来自网站^[20] 下载并采用 OPLS^[21] 力场获得初始参数。为了节省计算资源并加快模拟流程,设置系统盒子为 $32 \text{ \AA} \times 32 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$),采用三维周期性边界条件。使用 VMD 查看分子模型以及模拟结果。

1.2 模拟流程

实验文献表明,膜的厚度对于水渗透系数与离子截留率都有较为显著的影响,厚度与水渗透系数的关系一般为负相关,与离子截留率的关系一般为正相关^[22-23]。故本研究先进行分子动力学模拟,确定合适的厚度与交联度。建立了交联度为 83%,密度为 1.06 g/cm^3 ,厚度分别为 8.94 nm 、 7.21 nm 、 5.87 nm 、 4.22 nm 与 2.98 nm 的 5 种 PA 膜,进行截盐模拟,选取厚度为 5.87 nm 的 PA 膜,分析不同交联度对复合膜稳定性的影响。最后,将 SWNT 插入交联度为 83% 的 PA 膜以提高通量,并进行截盐

交联模拟,生成单个 PA 分子。同时,通过改变酰胺键的数量调控交联度,所连接的酰胺键参数采用 Gromacs 软件的 itp 文件进行设置。然后,将 PA 分子放入系统中,在等温等压(NPT)系综下进行 $300 \sim 600 \text{ K}$ 高于 PA 分子玻璃化转变温度^[16-17] 的多次加热循环退火。经过反复和长时间的加热和退火过程,PA 链的取向状态呈无序化演变,促使体系分子链的空间排布特征与真实非晶态 PA 材料的结构特征高度吻合,且得到的 PA 膜密度为 1.06 g/cm^3 ,处于实验文献^[18] 中得到的 PA 膜的密度范围以内,有效验证了本研究模型的合理性。

本模拟系统包含 1 047 个水分子、100 个钠离子、50 个氯离子、25 个硫酸根离子、16 条 PA 链及两片单层石墨烯,其示意图如图 1 所示。

模拟与数据分析。

2 数据统计与分析

2.1 膜厚度对 TFC 膜性能的影响

对交联度为 83%,密度为 1.06 g/cm^3 ,厚度为 8.94 nm 、 7.21 nm 、 5.87 nm 、 4.22 nm 与 2.98 nm 的 PA 膜进行截盐模拟测试,并统计其水渗透系数以及对氯化钠与硫酸钠的截留效果。混合溶液中水分子总数为 1 047 个,硫酸钠与氯化钠含量均为 0.25 mol/L 。图 2 为 5 种膜厚进行反渗透模拟的数据统计图。在分子动力学模拟过程中,常会采用超高压来加快模拟进程^[1,24-25],为加快模拟流程,采用 1500 MPa 的预设压强。如图 2 数据显示,随着 PA 膜厚度的减少,30 ns 内透过 PA 膜的水分子数量大幅提升,膜厚为 2.98 nm 的 PA 膜通量是 8.94 nm 的近 20 倍,可见膜的厚度在水处理中对于通量的影响显著。

膜的水渗透系数计算公式如下:

$$J_w = \frac{V}{A \Delta t \Delta p} \quad (1)$$

式中: J_w 为溶液渗透系数, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$; V 为

溶液体积, L; A 为有效过滤面积, m^2 ; Δt 为模拟时间, h; Δp 为操作压力, MPa。

通过统计进料侧与出料侧的盐离子数量, 可得到进料浓度与渗透浓度, 从而计算得到膜的截留率 R 。截留率计算公式如下:

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

(2)

式中: R 为盐的截留率, %; C_p 和 C_f 分别为渗透浓度和进料浓度。

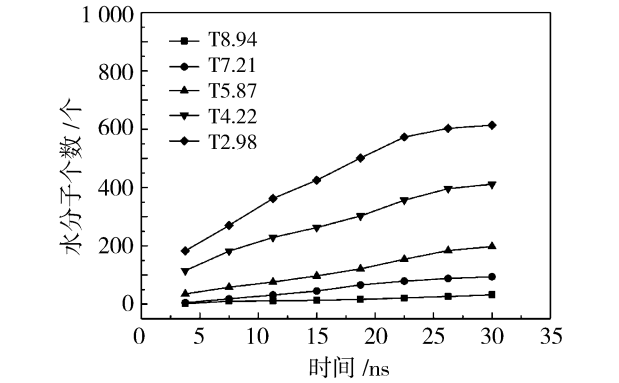


图 2 通过不同厚度(2.98~8.94 nm)PA 膜水分子数量随着模拟时间的变化

Fig. 2 The number of water molecules in PA membranes ith different thicknesses (2.98~8.94 nm) varies with the simulation time.

5 种膜厚度下水渗透系数与盐离子截留率如图 3 所示。其中, PA 膜的截留效果随着膜厚度的减小而下降, 水渗透系数随之大幅提升。当 PA 膜的厚度高于 5.87 nm 时, 对氯化钠与硫酸钠的截留率均能达到 100%, 体现了 PA 膜本身优异的截盐能力。PA 膜厚度低于 5.87 nm 时, 水渗透系数的提升更为明显, 最薄的 2.98 nm PA 膜通量是 5.87 nm PA 膜的 3 倍以上, 但其对氯化钠截留率大幅下降至

51%, 对硫酸钠的截留率下降至 64%。结果表明 5.87 nm 厚度的 PA 膜综合性能较好, 故本文采用其开展进一步模拟研究。

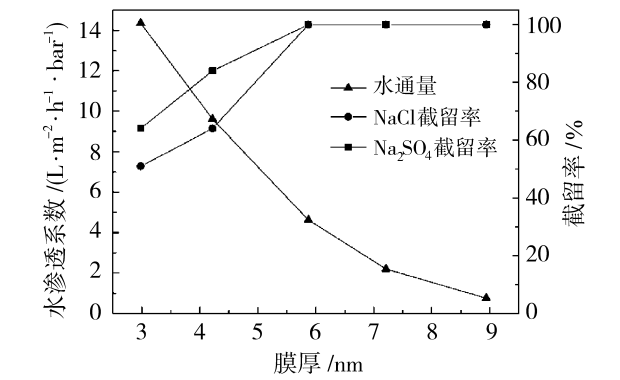


图 3 不同膜厚度下水渗透系数与盐离子截留测试效果统计(1 bar=0.1 MPa)

Fig. 3 Statistics of water permeability coefficient and salt ion rejection test results under different membrane thicknesses(1 bar=0.1 MPa)

2.2 交联度对 TFC 膜性能的影响

建立尺寸为 $32 \text{ \AA} \times 32 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$ 的溶胀盒子, PA 膜两侧水分子数量为 3 000 个, 各交联度 PA 膜初始厚度均为 5.87 nm, 密度为 1.06 g/cm^3 。在 XY 方向设置周期性边界条件, 沿 Z 轴施加 0.1 MPa 的压力。图 4 为两种 PA 膜溶胀前后的 VMD 显示。PA 膜溶胀模拟轨迹文件显示, 自交联度为 75% 以下的 4 种膜在溶胀之后均过于分散, 无法维持最初的膜形态, 丧失了截留盐离子的能力。同时, PA 链团簇随着交联度的降低而分散加剧, 从而证明膜在溶液中的稳定性与交联程度成正相关。交联度(DPC)为 83% 的 PA 膜在经过 30 ns 的溶胀测试后, 可维持膜形态基本不变, 说明其具有优异的长程反渗透性能。

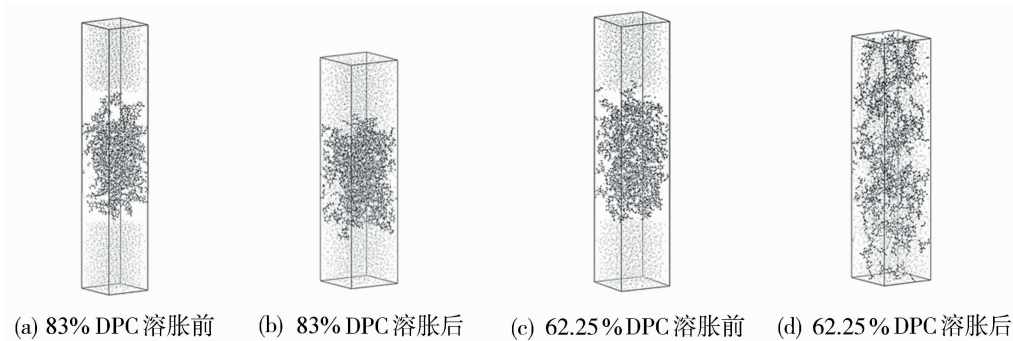


图 4 两种 PA 膜溶胀前后的 VMD 显示

Fig. 4 The VMD display of two PA membranes before and after swelling

图 4(a)为交联度 83%的 PA 膜溶胀前 VMD 视图,经过 1 000 ps 的溶胀模拟后,得到图 4(b)的效果。溶胀过程中水分子逐渐扩散进 PA 层中的孔隙之间,表现出了 PA 膜的透水潜力。膜厚小的地方水分子的扩散速度较快,整体过程呈现水分子扩散的速度随膜厚的增加而下降。溶胀前后,PA 膜的厚度和基本构型均无明显变化,体现了其在水中工况的稳定性。图 4(d)为 DPC 62.25%的 PA 膜在 1 000 ps 溶胀测试后的情况,其分子链堆积形式发生显著变化,基本构型被破坏。

5 种交联度的 PA 膜沿 Z 轴密度统计见图 5。模拟系统中,在 1 000 ps 的 NPT 溶胀测试下,随着交联度的增加,PA 膜的密度峰值从图 5(e)中的 0.98 g/cm^3 逐渐增加到图 5(a)中的 1.645 g/cm^3 。同时,PA 膜密度分布范围也随之减小,从图 5(e)中的 0~13 nm,逐渐减少到图 5(a)中的 4~10 nm,膜厚由 13 nm 减少至 6 nm。其中,交联度为 83%的 PA 膜膜厚最小,结构最致密,充分验证了图 4 中 VMD 的显示结果。为保证复合膜的稳定,最终采用交联度为 83%的 PA 膜进行 SWNT 掺杂 PA 膜模拟研究。

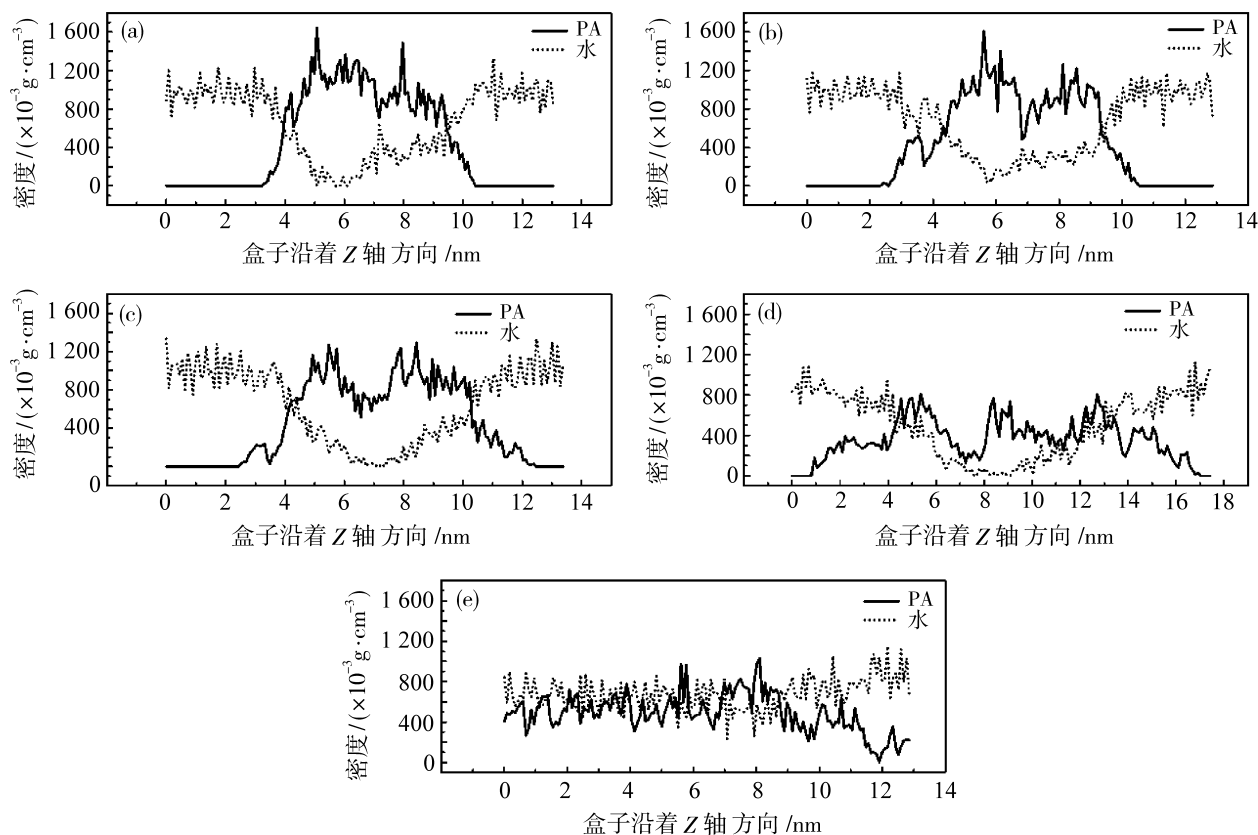


图 5 83%(a)、75%(b)、70.83%(c)、66.67%(d)与 62.25%(e)5 种交联度的 PA 膜沿 Z 轴密度统计

Fig. 5 Density statistics of five kinds of crosslinking degree [83%(a), 75%(b), 70.83%(c), 66.67%(d) and 62.25%(e)] PA membranes along the Z axis

2.3 纳米填料对 TFC 膜性能的影响

众多实验研究^[14-15]已经证明了 CNT 作为纳米填料对反渗透复合膜通量的提升作用。本研究基于分子动力学方法,通过优化 SWNT 掺杂量,设计了一种全新的 SWNT/PA 复合结构,可在不损失截留率的同时获得较高的水渗透系数。基于前面模拟所确定的参数建立 PA 膜初始模型:密度为 1.06 g/cm^3 ,交联度为 83%,厚度为 5.87 nm,在其中分别

掺杂 2、4、6、8、10 个 SWNT 构成 SWNT-1/PA、SWNT-2/PA、SWNT-3/PA、SWNT-4/PA 与 SWNT-5/PA 5 种复合膜进行反渗透模拟。所掺杂的 SWNT(8,4)直径为 0.83 nm,长度为 0.8 nm。由于 $d_{\text{SWNT}} > d_{\text{SO}_4^{2-}} > d_{\text{Na}^+} > d_{\text{Cl}^-} > d_{\text{H}_2\text{O}}$ ^[26],且 SWNT 在成膜过程中会发生形变,模拟系统初始化后 SWNT 孔径会略小于预设孔径,但仍大于硫酸根离子的水合直径,可有效避免模拟初始阶段盐离子

堵塞 SWNT 内部通道的情况。

PA TFC 膜盐水过滤模拟数据统计见表 1。掺杂了 SWNT 的复合膜保持了对硫酸钠与氯化钠的超高截留率,对 NaCl、Na₂SO₄ 截留率均达到了 100%。SWNT-3/PA 膜的性能最为优异,水渗透系数高达 70.391 L/(m² · h · MPa),是 PA 膜的 1.5 倍。此时 SWNT 在复合膜中的掺杂数量为 6,SWNT 的密度为 0.199 g/cm³。随着 SWNT 数量的增加,水渗透系数逐渐增加,水渗透系数的提升可归因于具有内部疏水通道的 SWNT 的掺杂不仅扩大了 PA 膜孔隙,而且增加了水分子传输通道。水渗透系数虽然在增加,但增幅逐渐下降,且掺杂 SWNT 数量达到 8 时,水渗透系数完全下降。这主要是因为膜厚对水渗透系数的负影响超过了

SWNT 对水渗透系数的正影响。

30 ns 内 SWNT-3/PA 膜水渗透系数及截盐轨迹如图 6 所示。从图 6 中可观察到随着模拟的进行,混合盐水从复合膜左侧进入孔隙。由于 PA 层孔隙尺寸限制,盐离子在复合膜中的传输受阻明显,始终无法完全通过复合膜,而右侧复合膜的水分子数目正在逐渐增加。VMD 轨迹过程直观体现了复合膜的截盐与透水能力。此外,对比图 6(b)与图 6(c)可发现,6 ns 时复合膜右端的部分 SWNT 通道中存在着水分子,而到了 12 ns 时显示该部分的水分子消失,右侧水分子数量增加,之后的图 6(d)中再次显示出不同数量的水分子,表明该部分 SWNT 通道切实参与了水分子的传输。

表 1 PA TFC 膜盐水过滤模拟数据统计

Table 1 PA TFC membrane brine filtration simulation data statistics

膜类型	水分子通过个数/个	渗透系数/(L · m ⁻² · h ⁻¹ · MPa ⁻¹)	膜厚度/nm	氯化钠截留率/%	硫酸钠截留率/%	膜密度/(g · cm ⁻³)	时间/ns
PA	198	46.303	5.87	100	100	1.06	30
SWNT-1/PA	236	54.724	6.42	100	100	1.06	30
SWNT-2/PA	275	64.770	6.71	100	100	1.06	30
SWNT-3/PA	301	70.391	6.97	100	100	1.06	30
SWNT-4/PA	268	62.682	7.24	100	100	1.06	30
SWNT-5/PA	172	40.217	7.53	100	100	1.06	30

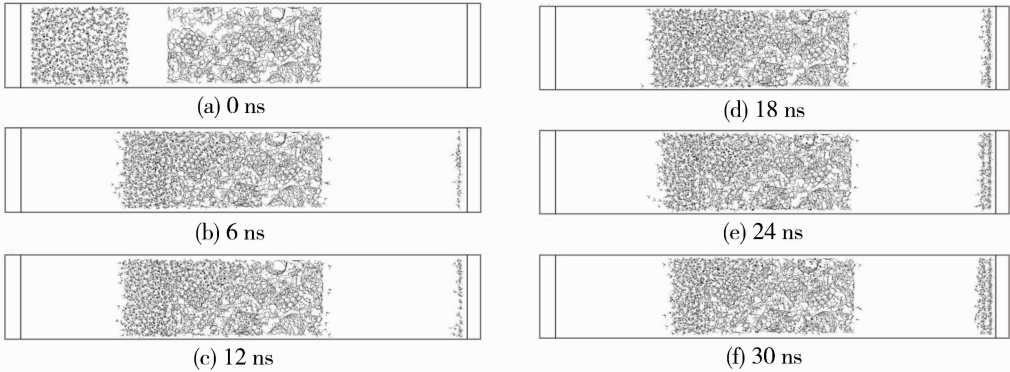


图 6 SWNT-3/PA 膜的截盐过程(0~30 ns)轨迹 VMD 显示

Fig. 6 The salt-cut process (0~30 ns) trajectory VMD display of SWNT-3/PA membrane

为进一步揭示 TFC 膜水渗透系数提升的微观机理,采用 zeo++ 软件^[27]对所建立的反渗透膜进行孔径检测,探针尺寸设置为 0.01 nm,采样步数为 10 万步。图 7 为 PA 与 SWNT/PA 两种膜孔径数量统计。从图中可以看出,膜层中分布着大小不一的孔径,其中超过 4 Å 的孔径都可能作为水分子传

输路径的一部分。与图 7(a)相比,图 7(b)中 8~12 Å 区间的孔径数量明显增加,存在大量直径大于盐离子的孔径,但此时截盐率仍为 100%,说明这些孔径并没有形成盐离子有效的传输通道。

孔径数据如表 2 所示,PA 膜的孔隙极限直径(PLD)数值为 6.116 Å,小于硫酸根离子与钠离子

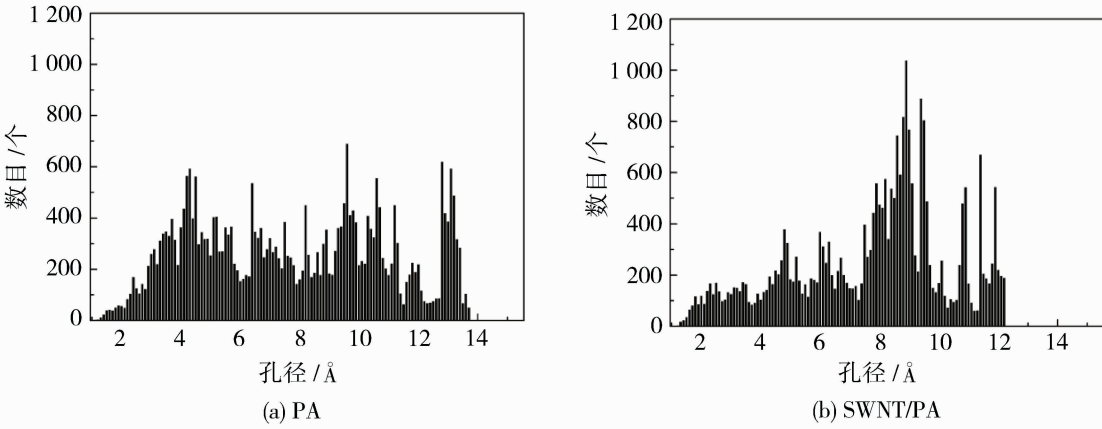


图 7 PA 膜与 SWNT/PA 膜孔径数量统计

Fig. 7 Quantity statistics of pore sizes of PA membrane and SWNT/PA membrane

的水合直径^[26],说明 PA 膜能通过尺寸筛分作用截留盐离子。全局最大孔隙直径(GCD)与最大孔隙直径(LCD)的数值相等并达到 11.403 Å,高于盐离子的水合直径,但模拟过程中并没有盐离子通过 PA 孔隙,表明 PLD 是限制盐离子通过 PA 膜的主要因素。随着 SWNT 的掺杂,TFC 膜的孔径数值都有所增加,但仍低于硫酸根离子水合直径,略高于钠离子水合直径,为复合膜提升水渗透系数并维持对盐离子的高截留率提供了理论依据。

表 2 孔径数据

Table 2 Aperture data

膜类型	全局最大孔隙直径/ Å	孔隙极限直径/ Å	最大孔隙直径/ Å
PA	11.403	6.116	11.403
SWNT/PA	12.846	7.485	12.791

3 结论

采用分子动力学方法,设计了一种新型的 SWNT/PA 薄层复合反渗透膜结构,并建立相应模型开展复合膜水渗透系数及反渗透截盐机理研究,主要结论如下:

1) 建立多种厚度的 PA 膜反渗透系统,开展盐截留模拟测试以确定复合膜中 PA 层的膜厚。模拟结果表明:当 PA 膜厚度为 5.87 nm 时,不仅具有较高水渗透系数,而且能维持 100% 的盐截留率,故在后续模拟中选定 PA 层厚为 5.87 nm。

2) 建立多种交联度的 PA 膜溶胀系统,开展溶胀模拟测试以确定复合膜中 PA 层的交联度。VMD 图像显示,随着 DPC 下降,PA 的分子堆积形

式发生显著变化。PA 膜溶胀后的密度峰值随着 DPC 的减小,从 1.645 g/cm³ 下降至 0.98 g/cm³,厚度由 6 nm 增至 13 nm。其中,DPC 为 83% 的 PA 膜在经过 30 ns 的溶胀测试后,可维持膜形态基本不变,说明其具有优异的长程反渗透性能。

3) 建立 SWNT/PA TFC 膜反渗透系统,开展截盐性能研究。模拟结果表明:SWNT-3/PA 膜的性能最为优异,水渗透系数高达 70.391 L/(m²·h·MPa),是 PA 膜的 1.5 倍,对 Na₂SO₄、NaCl 截留率均为 100%,此时 SWNT 在复合膜中的掺杂数量为 6。对 PA 膜与 SWNT/PA 膜的孔径数量统计表明,SWNT 的掺杂增加了可供水分子通过的孔径个数,为水渗透系数增加提供了依据。同时,孔径数据中 PLD 有限的提升,一方面说明了复合膜孔隙的整体增加;另一方面也说明复合膜能通过尺寸筛分维持对盐离子的超高截留率。

参考文献:

[1] Chen Q, Yang X. Pyridinic nitrogen doped nanoporous graphene as desalination membrane; Molecular simulation study[J]. J Membr Sci, 2015, 496(15): 108-117.

[2] Ding M, Ghoufi A, Szymczyk A. Molecular simulations of polyamide reverse osmosis membranes[J]. Desalination, 2014, 343(16): 48-53.

[3] 赵岩雨,张 瑜,宋向菊,等. 中间层调控聚酰胺复合膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6):226-235.

[4] Wang L, He J, Heiraniyan M, *et al.* Water transport in reverse osmosis membranes is governed by pore flow, not a solution-diffusion mechanism[J]. Sci Adv, 2023, 9(14): 1-12.

- [5] Mansor E, Abdallah H, Shaban A M. The role of membrane filtration in wastewater treatment[J]. *Environ Qual Manage*, 2024, 34(1) : 1-14.
- [6] Yin Y, Liu S X, Zhou J, *et al.* Polyamide thin film nanocomposite with in-situ co-constructed COFs for organic solvent nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2023, 686(15): 1-13.
- [7] Zhu J, Hou J, Yuan S, *et al.* MOF-positioned polyamide membranes with a fishnet-like structure for elevated nanofiltration performance[J]. *J Mater Chem A*, 2019, (7): 16313-16322.
- [8] Khan N A, Yuan J Y, Wu H, *et al.* Covalent organic framework nanosheets as reactive fillers to fabricate free-standing polyamide membranes for efficient desalination[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(24): 27777-27785.
- [9] Zhang Y, Hao Z, Hussein I, *et al.* Tunable ionic sieving membrane via reactive layer-by-layer assembly of porous organic cages[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(25): 1-8.
- [10] Xia M, Zhang W, Xu Y, *et al.* Polyamide membranes with a ZIF-8@Tannic acid core-shell nanoparticles interlayer to enhance nanofiltration performance[J]. *Desalination*, 2022, 541(1): 1-11.
- [11] Hao W, Wang H, Li S, *et al.* Tailoring polyamide membranes via dynamic interfacial manipulation with functional Fe_3O_4 nanoparticles for elevated Nanofiltration performance[J]. *Desalination*, 2024, 586(1): 1-10.
- [12] Matshetshe K, Sikhivhilu K, Ndlovu G, *et al.* Anti-fouling and antibacterial β -cyclodextrin decorated graphene oxide/polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes for desalination applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 278(1): 1-17.
- [13] Wang G, Wu T, Zhao J, *et al.* Cationic COF nanosheets engineered positively charged polyamide membranes for efficient divalent cations removal[J]. *J Membr Sci*, 2023, 684(15): 1-9.
- [14] Wang J, Yang D, Gao X, *et al.* Tip and inner walls modification of single-walled carbon nanotubes (3.5 nm diameter) and preparation of polyamide/modified CNT nanocomposite reverse osmosis membrane[J]. *J Exp Nanosci*, 2017, 13(1):11-26.
- [15] Zhao H, Qiu S, Wu L, *et al.* Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes [J]. *J Membr Sci*, 2014, 450(15):249-256.
- [16] Li D, Li H, Wu H, *et al.* Using the group contribution method and molecular dynamics to predict the glass transition temperatures and mechanical properties of poly-(*p*-phenylenediamine-alt-2, 6-diformyl multiphenyl)[J]. *J Chem Res*, 2021, 45(9/10) : 823-830.
- [17] Ahajo B J R K, Cumpa J C D L, Lozuno A E, *et al.* Thermally stable polymers: Novel aromatic polyamides [J]. *Adv Mater*, 1995, 7(2): 148-151.
- [18] Zhanga X, Cahill D G, Coronell O, *et al.* Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes[J]. *J Membr Sci*, 2009, 331(1/2): 143-151.
- [19] Silva T F D, Vila-Viçosa S, Reis O B P S, *et al.* The impact of using single atomistic long-range cutoff schemes with the GROMOS 54A7 force field[J]. *J Chem Theory Comput*, 2018, 14(11) : 5823-5833.
- [20] 阮洋,李继存,陈建发. 石墨烯在线创建工具[EB/OL]. [2024]. <https://jerkwin.github.io/gmxttools/model/graphene.html>.
- [21] Doherty B, Zhong X, Gathiaka S, *et al.* Revisiting OPLS force field parameters for ionic liquid simulations [J]. *J Chem Theory Comput*, 2017, 13(12): 6131-6145.
- [22] Ma Z, Ren L, Ying D, *et al.* Electrospray interface-less polymerization to fabricate high-performance thin film composite polyamide membranes with controllable skin layer growth[J]. *J Membr Sci*, 2021, 632(5) : 1-10.
- [23] Yang G, Zhang Z, Yin C, *et al.* Polyamide membranes enabled by covalent organic framework nanofibers for efficient reverse osmosis [J]. *J Polym Sci*, 2022, 60(21):2999-3008.
- [24] Hu Z, Chen Y, Jiang J. Zeolitic imidazolate framework-8 as a reverse osmosis membrane for water desalination: Insight from molecular simulation[J]. *J Chem Phys*, 2011, 134(13): 1-7.
- [25] 张伟. 超薄自支撑聚酰胺膜水动力学行为和截盐机理的分子动力学模拟研究[D]. 天津:天津工业大学, 2021.
- [26] Abdelkader B A, Antar M A, Laoui T, *et al.* Development of graphene oxide-based membrane as a pre-treatment for thermal seawater desalination[J]. *Desalination*, 2019, 465(1): 13-24.
- [27] Willems T F, Rycroft C H, Kazi M, *et al.* Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 149(1):134-141.

Molecular dynamics simulation of SWNT/PA thin-layer composite reverse osmosis membrane

CHEN Zhen , ZHANG Jun , LIU Xuan

(School of Engineering, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: A novel single-walled carbon nanotube (SWNT)/polyamide (PA) thin-layer composite (TFC) reverse osmosis (RO) membrane structure was designed by molecular dynamics method, and the corresponding model was established to study the water permeability coefficient of the composite membrane and the mechanism of reverse osmosis salt interception. Firstly, the PA membrane model was established, and the influence of membrane thickness on water permeability coefficient was analyzed. It was found that the water permeability coefficient increased with the decrease of membrane thickness. At the same time, the swelling simulation test of PA membrane was carried out, and it was determined that the PA membrane was the most stable when the crosslinking degree (DPC) of the polymer was 83%. On this basis, the SWNT/PA membrane model was established and used to filter the mixed brine with an initial concentration of 0.25 mol/L. It was found that the water permeability coefficient of the composite membrane could be increased to 70.391 L/(m² · h · MPa) while retaining the high rejection rate, which was 1.5 times that of the PA membrane. The improvement of the performance of the composite membrane can be attributed to the fact that the doping of SWNT not only expands the pores of the PA membrane, but also increases the water molecule transport channel. This study reveals that the salt rejection mechanism of PA TFC reverse osmosis membrane is size sieving effect from the micro level, which provides a useful theoretical reference for the rational design of high-performance composite reverse osmosis membranes.

Key words: polyamide; reverse osmosis; molecular dynamics simulation; carbon nanotube

西安交大伊春海教授团队 NC：受弹簧尾虫启发研发全疏膜

西安交通大学伊春海教授团队与香港城市大学 Alicia Kyoungjin An 教授团队合作研发了一种具有仿生弹尾虫表面凹腔微纳结构的超疏水疏油全疏膜,论文发表在 Nature Communications 期刊。本文的第一作者为西安交通大学郭佳鑫特聘研究员,第一单位为西安交通大学化学工程与技术学院。

本研究采用静电喷雾技术制备了具有凹腔结构的聚苯乙烯(PS)纳米颗粒,并将其涂覆在商业聚偏氟乙烯(PVDF)膜上。通过控制环境湿度和施加电压,优化了 PS 颗粒的形态,使其形成类似于弹尾虫皮肤的凹腔结构。随后,采用低毒性短链全氟聚醚(PFPE)润滑剂进行浸涂,进一步降低表面能,赋予膜全疏水性。本研究采用等离子体活化策略在基底膜表面引入羟基官能团,与润滑剂中的羧基进行脱水缩合反应形成共价交联网络,实现涂层与基底膜之间界面结合强度的优化。

实验表明,凹腔深度与施加电压平方呈线性正相关,在优化工艺下获得特征尺寸 500 nm~2 μm 的凹腔结构,结合低温交联形成的超薄 PFPE 涂层(厚度<200 nm),使 PS4L2 膜表面对水/油的接触角分别达到 171.1°和 139.6°,滚动角低于 5°。通过高速摄像与数值模拟证实,凹腔内截留的稳定气穴使液滴接触时间锐减至 16.3 ms,表面能降低至 12.3 mN/m。在含 1.0 mmol/L 十二烷基硫酸钠(SDS)的实际海水膜蒸馏测试中,该膜连续运行 120 h 仍保持 99.9%盐截留率与 28.5 LMH 稳定通量,相较于商用 PVDF 膜在 0.2 mmol/L SDS 条件下即发生润湿失效的表现,其抗污染性能提升达 3 倍以上。这种“结构锁气-界面改性”双效协同机制为开发高稳定性膜蒸馏材料提供了新范式。

伊春海教授团队