

聚酰胺薄膜界面聚合动态观测与微观机制研究

王若媛, 杨天祥, 张会书*, 赵 颂*

(天津大学 化工学院, 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室,
化学工程与低碳技术全国重点实验室(天津大学), 天津 300072)

摘要: 本研究采用粒子图像测速技术对聚酰胺薄膜的界面聚合成膜过程进行实时动态观测。结合流体动力学分析、形貌表征及分离性能测试, 系统揭示了成膜过程的微观机制及其对膜结构与性能的影响。研究表明, 聚酰胺界面聚合过程可分为单体扩散-反应、马兰戈尼调控和薄膜自抑制三个关键阶段, 各阶段展现出独特的流体力学行为。聚酰胺复合膜的渗透通量和截留率与成膜过程呈现出显著的对应关系。研究阐明了流体力学行为与薄膜形成之间的内在联系, 为聚酰胺复合膜的制备工艺优化及性能调控提供了理论支撑。

关键词: 聚酰胺薄膜; 界面聚合; 粒子图像测速; 流体动力学; 性能优化

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0032-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.004

聚酰胺薄膜以其出色的分离性能、高渗透性和卓越的机械强度, 在海水淡化、废水处理以及气体分离等领域发挥了重要作用^[1]。随着研究的深入和技术的革新, 聚酰胺薄膜的制备工艺日益完善, 性能不断提升, 为解决全球水资源短缺、环境污染等重大问题提供了有力的技术支持。

聚酰胺薄膜的制备主要基于界面聚合反应, 该反应通过水相中的胺单体与有机相中的酰氯单体在两相界面处的快速反应, 形成致密的聚酰胺分离层。然而, 成膜过程中的微观机理, 特别是界面附近的流体力学行为, 对薄膜的结构和性能具有深远影响。界面流动特性直接影响单体的传质和反应效率。这些因素共同决定了薄膜的均匀性、致密性以及最终的分离性能^[2-3]。因此, 深入研究聚酰胺薄膜成膜过程中的流体力学行为及其机理, 对于优化膜制备

工艺和提升膜分离性能具有重要意义^[4-5]。

界面聚合是一种高效且连续的高分子量聚合物合成技术, 最初在1959年由Morgan等首次提出。目前, 这一方法已广泛应用于超薄复合膜^[6-8]、微胶囊^[9]及催化薄膜^[10]等领域。该技术基于经典的肖顿-鲍曼反应, 通过逐步增长机理实现高分子量聚合物的快速制备^[11-14]。界面聚合过程的关键在于, 将含有不同活性基团的单体或预聚物分别溶解于两种互不相溶的溶剂中, 两种溶液接触时在界面处迅速形成聚合物膜。通常, 这一过程的独特之处在于, 聚合反应严格限定在界面区域进行, 且单体无需严格遵循等当量比, 其中至少一种单体具备高反应活性, 确保聚合反应的快速进行^[15-16]。

粒子图像测速 (particle image velocimetry, 简称PIV) 技术, 以其非侵入式、高精度的流场测量特

收稿日期: 2025-03-06; 修改稿收到日期: 2025-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278304)

第一作者简介: 王若媛(1999-), 女, 内蒙古鄂尔多斯人, 硕士研究生, 主要从事聚酰胺界面聚合成膜过程研究。* 通讯作者, 张会书, E-mail: huishu@tju.edu.cn; 赵 颂, E-mail: songzhao@tju.edu.cn

引用本文: 王若媛, 杨天祥, 张会书, 等. 聚酰胺薄膜界面聚合动态观测与微观机制研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 32-42.

Citation: Wang R Y, Yang T X, Zhang H S, et al. Dynamic observation and microscopic mechanism investigation of interfacial polymerization in polyamide films[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 32-42.

性,已成为医学^[17]、流体动力学^[18-19]、工程应用^[20-21]及材料科学^[22]等领域的研究工具。通过融合光学成像与先进图像处理技术,PIV能够精确捕捉示踪粒子在流场中的运动轨迹,从而实时且动态解析流体速度分布,提供高时空分辨率的流场信息。PIV技术在薄膜形成过程的研究中也展现出显著的应用价值。例如,Bellon等学者利用PIV技术深入探究了阳离子交换膜中膜-电解质溶液界面上的电对流现象,阐释了电对流的动力学特性、驱动电压和电解质溶液浓度对涡流强度的影响^[23]。Lee团队借助PIV技术探究不同表面活性剂对纳米薄膜结构演变的影响规律,阐释表面活性剂在调控界面聚合机制中的关键作用,进而揭示聚酰胺纳米薄膜的界面形成过程^[4]。这些研究充分证明了PIV技术在解析界面聚合过程和薄膜形成机理方面的可行性与有效性,为高分子薄膜形成过程研究提供了可视化技术支持。

本研究采用粒子图像测速技术对界面聚合过程进行可视化观测,旨在原位检测聚酰胺薄膜成膜过程中界面处水相流体的速度场动态变化,揭示界面附近的微观流动行为及其对反应过程的影响。同时,采用结构表征和性能评测分析聚酰胺复合膜的结构特征和分离性能,阐明界面流动与薄膜形成之间的内在联系,为优化聚酰胺复合膜的制备工艺提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 实验材料

间苯二胺(MPD, 99%),上海阿拉丁生化科技有限公司;均苯三甲酰氯(TMC, 98%),北京百灵威科技有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS, 99.7%),天津大茂化学试剂厂;无水硫酸钠(Na_2SO_4 , AR),天津科密欧化学试剂有限公司;无水碳酸钠(Na_2CO_3 , 99.8%),天津市元立化工有限公司;正己烷,天津江天化工科技有限公司;去离子水(DI, 电导率小于 $15 \mu\text{S}/\text{cm}$),陶氏水处理公司超纯水净化设备;聚砜基膜(PSf, 截留分子量为 60 000),时代沃顿科技有限公司。

1.2 聚酰胺薄膜及复合膜制备

采用界面聚合技术在水相/有机相界面处制备自支撑式聚酰胺薄膜。首先,配制含有 20 mmol/L MPD、1 g/L SDS 和 1 g/L Na_2CO_3 的水溶液,并将其倒入玻璃皿中。随后,将 0.6 mmol/L TMC 的正

己烷溶液缓慢倒入水溶液中,确保两相充分接触。分别设定反应时间为 30 s、2 min、5 min、10 min 和 15 min。反应结束后,使用硅片收集水/正己烷界面处生成的薄膜,并用正己烷反复冲洗以去除未反应的单体和副产物。最后,将清洗后的薄膜在 40 °C 下真空干燥 24 h,用于结构表征和分析。

聚酰胺复合膜的制备过程与其薄膜类似,区别在于复合膜采用聚砜基膜作为支撑层。首先,将聚砜基膜(14.0 cm × 10.0 cm)固定在自制框架上,去除表面残留水分。然后,将含 20 mmol/L MPD、1 g/L SDS 和 1 g/L Na_2CO_3 的水溶液倒在基膜表面,吸附 30 s 后去除多余溶液。随后,将含 0.6 mmol/L TMC 的正己烷溶液倒在基膜表面,反应一定时间后用正己烷冲洗膜表面,并在 80 °C 下干燥 5 min,得到聚酰胺复合膜。实验考察不同反应时间(30 s、2 min、5 min 和 10 min)对复合膜性能的影响,以及不同 MPD 浓度(10.0 mmol/L、15.0 mmol/L、35.0 mmol/L 和 50.0 mmol/L)对复合膜性能的影响。

文献报道所采用的 MPD 单体浓度通常为 185 mmol/L(质量分数 2.0%),TMC 单体浓度通常为 2.48 mmol/L(质量分数 0.1%),界面聚合反应基本在 1 min 内完成。在这一浓度下,TMC-MPD 的成膜速度过快,PIV 难以精确捕捉到界面处速度场的变化。为便于 PIV 对界面聚合成膜过程的精确观测,实验需控制 TMC-MPD 的成膜速度。根据界面聚合反应动力学原理的 Freger-Srebnik (FS)模型可知,其反应速率可通过式(1)计算^[24-26]:

$$r = k[\text{MPD}][\text{TMC}] \quad (1)$$

式中: r 为反应速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; k 为反应速率常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $[\text{MPD}]$ 为水相中 MPD 浓度, mol/L ; $[\text{TMC}]$ 为有机相中 TMC 浓度, mol/L 。

实验通过降低所用单体的浓度以减缓成膜速度^[27-29],MPD 单体浓度为 20 mmol/L(质量分数 0.22%),TMC 单体浓度为 0.6 mmol/L(质量分数 0.024%),两者为文献报道常用单体浓度的 1/10~1/5。在这一实验条件下,PIV 对聚酰胺界面聚合成膜过程的动态观测时间范围为 0~15 min。

1.3 成膜过程观测与膜结构表征

1.3.1 聚酰胺薄膜成膜过程的动态观测

本实验采用粒子图像测速仪(PIV,德国 LAVision 公司)进行流场测量,如图 1(a)所示。激光光

源采用双脉冲 Nd-YAG 激光器(北京雷宝公司), 输出波长为 532 nm, 单脉冲最大能量为 200 mJ, 脉冲宽度为 10 ~ 15 ns, 脉冲频率为 4 Hz。

实验使用的示踪颗粒密度为 0.9~1.1 g/cm³, 直径为 8~10 μm, 主要成分为硼硅酸盐玻璃。用于 PIV 实验的示踪颗粒需具有良好的流体跟随性和光散射特性。示踪颗粒的流体跟随性主要通过粒子弛豫时间和斯托克斯数进行评价。粒子弛豫时间(τ_p) 越小, 斯托克斯数(St) 远小于 1 时, 表明粒子的流体跟随性越好^[30]。

粒子弛豫时间通过式(2)计算^[30]:

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu_f} \quad (2)$$

式中: τ_p 是粒子弛豫时间, s; ρ_p 为粒子密度, g/cm³; d_p 为粒子直径, μm; μ_f 为流体动力黏度, mPa · s, 常温下水的动力黏度为 1.002 mPa · s^[31]。该实验中 τ_p ≈ 4.49 × 10⁻⁶ s ≈ 4.49 μs。

斯托克斯数通过式(3)计算:

$$St = \frac{s\tau_p}{\tau_f} \quad (3)$$

式中: τ_p 是粒子的弛豫时间, s; τ_f 是流体的特征时间尺度, s。该实验中 St ≈ 2.245 × 10⁻⁷ << 1。

硼硅酸盐玻璃具有高折射率和优异的光散射特性^[32], 能够对 Nd-YAG 激光器的光进行有效散射。当激光束照射流场时, 示踪颗粒对激光产生散射信号, 能够准确反映流场运动^[30]。

图像采集系统采用分辨率为 1 376 × 1 040 像素的高分辨率 CCD 相机, 配备 532 nm 滤光镜以消除背景光干扰。CCD 相机在同步器的控制下, 连续捕捉示踪颗粒的运动图像, 如图 1(b) 所示。实验数据通过 DaVis 软件处理, 基于互相关算法进行图像分析以提取流场速度信息, 并生成速度矢量图。该 PIV 系统具有高时空分辨率, 能够精确测量流场的瞬态速度分布。

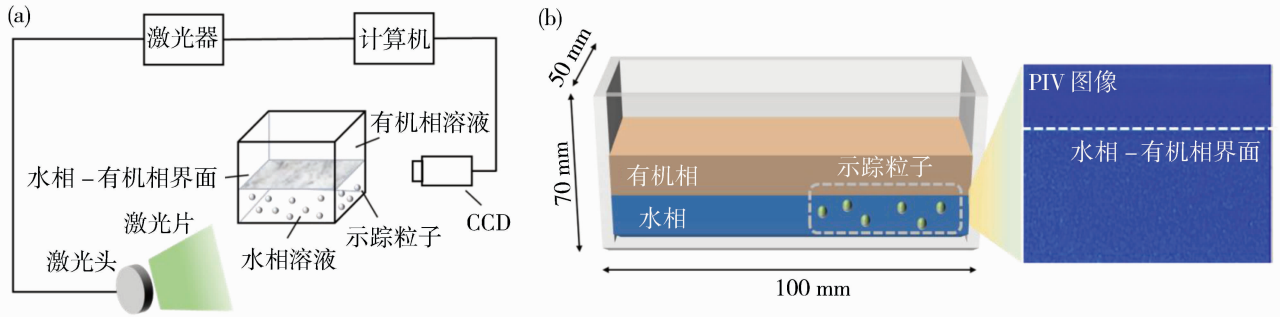


图 1 粒子图像测速装置(a)和界面聚合反应槽(b)

Fig. 1 Particle image velocimetry device (a) and interfacial polymerization reactor (b)

1.3.2 薄膜及复合膜结构表征

聚酰胺薄膜及复合膜的化学结构和官能团组成通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Nicolet iS10)仪进行表征。测试采用透射模式, 扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹。

聚酰胺复合膜的表面元素组成和化学状态通过 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, 250Xi)进行表征。XPS 可以根据谱线的能量位置进行元素定性分析, 以及根据谱线的强度进行元素定量分析。样品制备方法为将制备得到的复合膜置于 35 °C 真空干燥箱内干燥 24 h, 裁剪为 1 cm × 1 cm。

聚酰胺薄膜及复合膜的表面形貌和断面结构采用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, S-4800)进行观察。样品表面形貌分析前, 需对样品进行喷金处理。

断面形貌分析通过液氮脆断法制备样品。

1.4 复合膜性能测试

聚酰胺复合膜的分离性能主要通过水渗透通量和 Na₂SO₄ 截留率进行评价。测试采用实验室自制的错流过滤装置, 有效过滤面积为 9.61 cm², 测试温度为 25 °C。为确保性能稳定, 膜样品在测试前在 0.5 MPa 压力下预压 30 min, 随后在 0.4 MPa 跨膜压差下测试膜性能。

1.4.1 渗透性能测试

渗透通量通过式(4)计算^[27]:

$$P = \frac{V}{A \cdot \Delta t \cdot (\Delta p - \Delta \pi)} \quad (4)$$

式中: P 为渗透通量, L/(m² · h · MPa); V 为一定时间内通过的液体体积, L; A 为膜有效过滤面积, m²; Δt 为过滤时间, h; Δp 为跨膜压差, MPa; Δπ 为溶液渗透压, MPa。

1.4.2 渗透压差计算

膜两侧渗透压差($\Delta\pi$)与盐溶液浓度相关,通过式(5)计算^[33]:

$$\Delta\pi = \Delta C_s RT \quad (5)$$

式中: T 为绝对温度,K; ΔC_s 为膜两侧的离子浓度差,mol/L; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K)。

1.4.3 截留性能测试

膜的截留性能通过1 g/L Na₂SO₄水溶液进行评估。渗透液和进料液的无机盐浓度采用电导率仪测量。Na₂SO₄截留率(R ,%)通过式(6)计算:

$$R = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (6)$$

式中: C_p 和 C_f 分别为渗透侧和进料侧的盐的质量浓度,g/L。

1.4.4 交联度

聚酰胺结构的交联度(C ,%)由酰胺键和羧酸键的比例确定,通过式(7)计算^[34]:

$$C = \frac{C_{-\text{CONH}-}}{C_{-\text{CONH}-} + C_{\text{f-COO-}}} \quad (7)$$

式中: $C_{-\text{CONH}-}$ 和 $C_{\text{f-COO-}}$ 分别代表O 1s XPS光谱中酰胺键和羧酸键的比例,%。酰胺键的比例越高,代表聚酰胺层的交联程度越高^[34-36]。

2 结果与讨论

2.1 PIV 实时观测聚酰胺薄膜界面聚合成膜过程

图2(a)为聚酰胺薄膜成膜过程的时间序列图像,详细记录了反应初始至薄膜完全形成的各阶段宏观变化。在初始阶段(0 s),有机相为纯正己烷,呈现

均一且透明状态。随着TMC单体的引入,界面处立即触发聚酰胺薄膜的聚合反应。随着反应逐步推进,两相分界变得清晰,形成明显的单体扩散屏障。

图2(b)为借助高速摄像机拍摄的聚酰胺薄膜成膜过程的界面处微观动态。反应体系由上层有机相和下层水相构成,示踪粒子仅在激光照射下的水相中产生散射光。初始阶段,水相散射光强烈,而有机相保持透明,表明两相初始状态的稳定性良好。随着TMC单体的引入,界面处迅速发生剧烈的聚合反应,水相中MPD单体快速消耗形成局部浓度梯度,引发扩散-对流耦合输运,显著增强界面附近流体的速度^[37]。由于示踪粒子可跟随流体运动^[38],因此在界面不稳定与惯性力共同作用下,部分示踪粒子获得足够动能跨越界面进入有机相^[38],使有机相中出现散射光。这一现象充分揭示了聚合反应对流体动力学的显著影响。随着反应进行至2 min,散射光强度持续保持,示踪粒子运动仍较为活跃,表明聚合反应仍在持续进行。然而,当反应进行至5 min时,薄膜形成有效屏障,散射光强度减弱,示踪粒子跨界面运动受阻并在界面附近聚集,这一变化标志着薄膜结构逐渐稳定。当反应进一步延长至10 min和15 min后,反应体系逐渐趋于稳定,示踪粒子运动明显受限,表明聚酰胺薄膜已完全形成,界面流体运动进一步受限。这一系列变化精确揭示了成膜过程中流体动力学行为的演变规律,为优化薄膜制备工艺提供了理论依据。

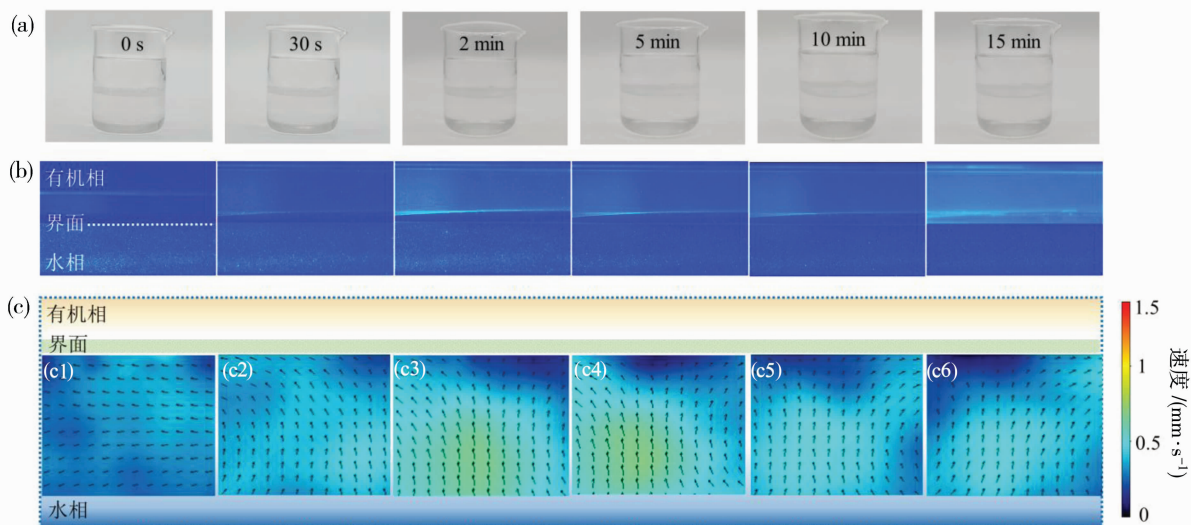


图2 聚酰胺薄膜界面聚合成膜过程在不同时间节点的光学照片(a)、高速摄像捕捉的界面状态(b)和成膜过程速度场(c)
Fig. 2 Optical images of the interfacial polymerization process of polyamide films at different time points (a), high-speed camera captured dynamic states at the interface (b) and velocity fields during the film formation process (c)

图 2(c)为聚酰胺薄膜成膜过程中界面处靠近水相一侧流体的速度场矢量图。在初始阶段[图 2(c1)],由于纯正己烷从右侧加入,水相流体在界面处形成从右向左的速度场,表明流体运动主要受初始条件的影响。随着 TMC 单体的引入[图 2(c2)],水相速度场方向迅速产生垂直向上的趋势,这一变化可能是由于界面处剧烈的聚合反应导致 TMC 和 MPD 单体迅速向界面扩散,局部对流显著,速度场强度较高且变化较快。当反应进行至 2 min 时[图 2(c3)],水相速度场方向垂直向上,数值达到峰值。这一现象可能是由界面处剧烈反应引发的马兰戈尼效应所致^[39-40],示踪粒子速度加快,速度场数值增大。随着反应进行至 5 min[图 2(c4)],速度场强度逐渐减弱,方向不再保持垂直向上。这一变化可能是由于形成的聚酰胺薄膜开始限制界面附近流体的运动,导致流体动力学行为发生变化。进一步延长反应至 10 min[图 2(c5)]和 15 min[图 2(c6)]后,速度场强度明显减弱,速度分布趋于均匀,方向逐渐趋于一致,可能表现为缓慢层流。这一现象表明,界面处的聚酰胺薄膜延长了示踪粒子在界面附近的滞留时间,进一步限制了流体运动。同时,水相胺单体浓度梯度减小,马兰戈尼效应减弱,导致速度场数值减小。最终,由于扩散屏障或聚合物膜厚度的增加,反应速率减慢并停止。

2.2 聚酰胺界面聚合成膜机理

结合 PIV 速度场分析揭示界面聚合反应中不同阶段的流体动力学行为及其对成膜过程的影响,如图 3 所示。首先,水相和有机相单体在界面处发生扩散并迅速进行聚合反应,此阶段定义为单体扩散-反应阶段。PIV 速度场分析表明,该阶段流体运动主要由单体扩散和对流驱动,速度场方向呈现垂直向上的趋势,反映了单体向界面快速迁移的过程。

随着反应进行,界面处剧烈的聚合反应引发马兰戈尼效应,进而影响界面处薄膜的形成,此阶段为马兰戈尼调控界面聚合阶段。PIV 速度场数据显示,该阶段速度场强度达到峰值,方向保持垂直向上,表明马兰戈尼效应显著增强了界面附近的对流强度,促进单体的快速反应和薄膜形成^[41]。

当反应进行至 5 min 时,聚酰胺薄膜对界面附近流体运动的限制逐渐明显,此阶段为薄膜自抑制阶段。PIV速度场分析显示,此时速度场强度减弱

且方向趋于复杂,表明薄膜的形成对流体运动产生明显的限制作用,流体动力学行为由薄膜的物理限制主导。随着薄膜的形成和固化,其致密结构有效阻碍 MPD 和 TMC 的进一步扩散,从而显著抑制界面处的聚合反应。

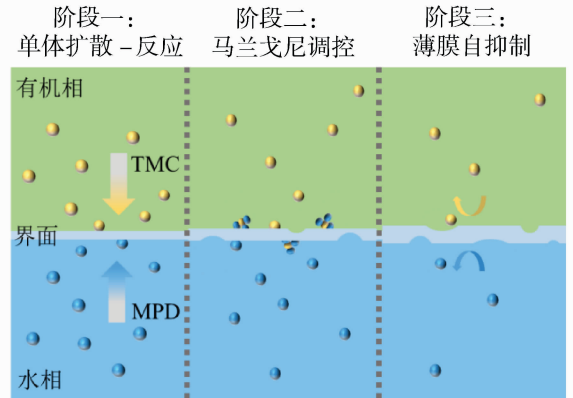


图 3 聚酰胺薄膜界面聚合成膜过程的机理分析

Fig. 3 Mechanism analysis of the interfacial polymerization during the formation of polyamide films

2.3 聚酰胺薄膜结构及形貌表征

对聚酰胺薄膜进行结构表征。如图 4 所示,聚酰胺薄膜的红外光谱在 $\sim 1663\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰,对应于 C=O 伸缩振动。聚酰胺薄膜在 $\sim 1541\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰,这主要归因于酰胺基团的 N-H 面内弯曲振动和 C-N 伸缩振动^[42-44]。

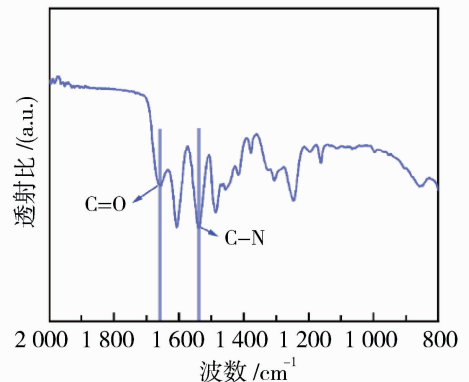


图 4 聚酰胺薄膜的 FTIR 谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of the TMC-MPD film

图 5 为不同界面聚合反应时间制备的聚酰胺薄膜表面微观形貌图。当界面聚合反应时间为 30 s 时,膜表面出现叶片状的峰谷结构[图 5(a)]。当反应时间进行至 2 min 时,膜表面的叶片状结构减少,出现较大的褶皱[图 5(b)]。这可能是由于此阶段界面处剧烈的聚合反应引发马兰戈尼效应,显著增强界面附近的对流强度,促进单体的快速反应和薄

膜的形成,从而使得叶片状结构进一步扩展成褶皱状。当反应时间进行至 5 min 时,膜表面褶皱增多并逐步稳定[图 5(c)]。

2.4 聚酰胺复合膜结构及形貌表征

对聚酰胺复合膜进行结构表征。图 6(a)为聚砜基膜及聚酰胺复合膜的红外光谱图。与聚砜基膜的红外光谱图相比,聚酰胺复合膜的红外光谱在 $\sim 1663\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰,对应于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动。聚酰胺复合膜在 $\sim 1541\text{ cm}^{-1}$ 处出现特征峰,

这主要归因于酰胺基团的 $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动^[42-44]。

如图 6(b)~6(d), $\text{O} 1\text{s}$ XPS 光谱中 $\sim 531\text{ eV}$ 和 $\sim 533\text{ eV}$ 的峰值分别属于 $\text{N}-\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}-\text{O}$ ^[45]。界面聚合时间为 30 s 时,聚酰胺层的交联度为 45.6%。界面聚合时间为 2 min 时,聚酰胺层的交联度为 53.2%。界面聚合时间为 5 min 时,聚酰胺层的交联度为 54.1%。由此表明,聚酰胺分离层的致密性随着聚合时间的延长得到提升。

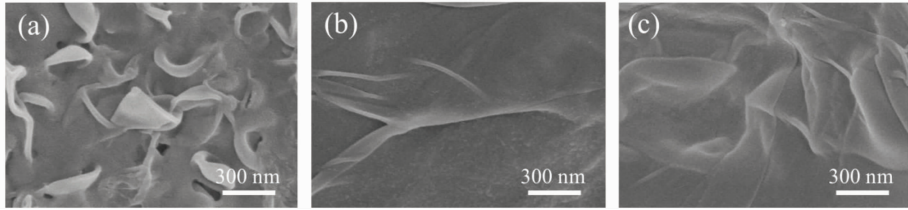


图 5 MPD 浓度 20 mmol/L、TMC 浓度 0.6 mmol/L,反应时间 30 s(a)、2 min(b)和 5 min(c)制备的聚酰胺薄膜表面 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the surface of TMC-MPD films fabricated with 20 mmol/L MPD and 0.6 mmol/L TMC at 30 s (a), 2 min (b) and 5 min (c)

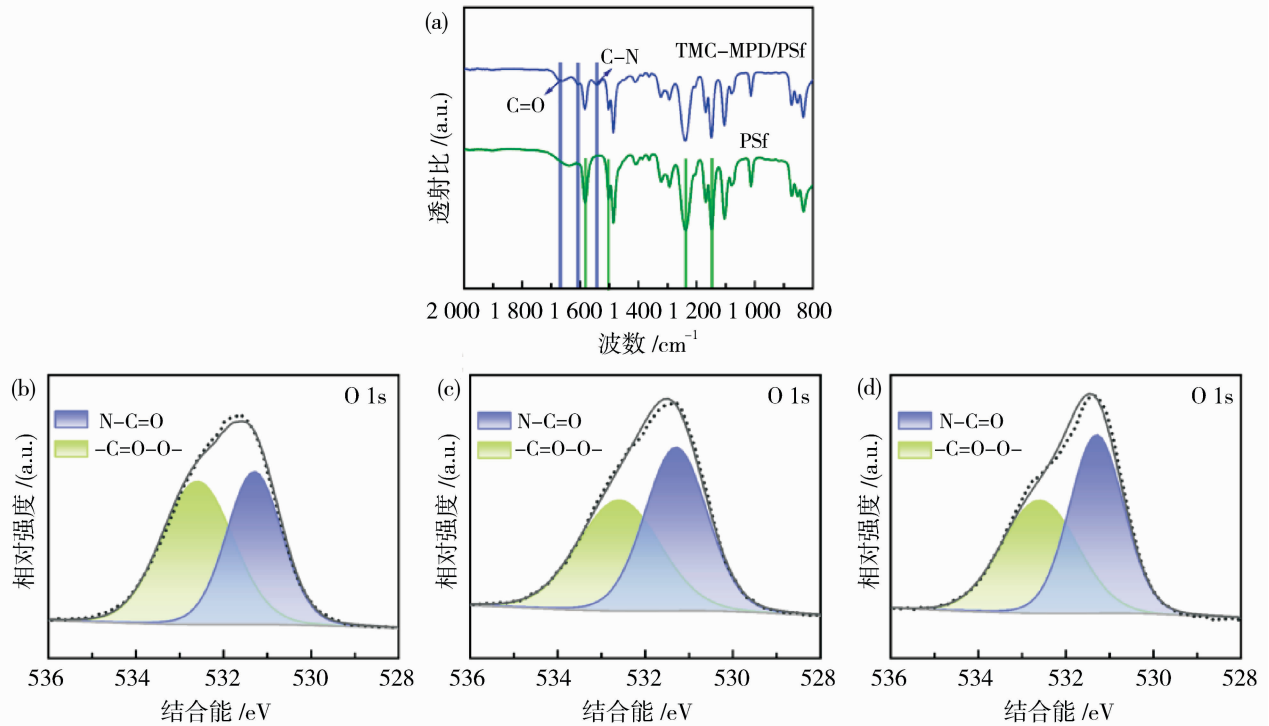


图 6 聚砜基膜和聚酰胺复合膜的 FTIR 谱图(a);反应时间分别为 30 s(b), 2 min(c)和 5 min(d)的聚酰胺复合膜的高分辨 XPS 光谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PSf substrate and TMC-MPD/PSf composite membrane (a); high-resolution $\text{O} 1\text{s}$ XPS spectra of TMC-MPD/PSf composite membranes fabricated with reaction time of 30 s (b), 2 min (c) and 5 min (d)

图 7 为不同界面聚合反应时间制备的聚酰胺复合膜表面及断面形貌图。当界面聚合反应进行至

30 s 时[图 7(a)],膜表面出现纳米级颗粒或微突,薄膜厚度为 $\sim 61\text{ nm}$ [图 7(d)]。该形貌特征反映了

界面聚合反应初期反应速率快、聚酰胺层厚度较薄的特点。此阶段水相 MPD 与有机相 TMC 在界面处快速扩散并发生反应,形成初始的聚酰胺网络结构。由于反应速率快且单体浓度较高,局部反应速率的不均匀性导致聚合物链的局部聚集,从而形成纳米级颗粒或微突^[46]。PIV 速度场分析表明,该阶段的流体运动主要由单体扩散和对流驱动,速度场方向呈现垂直向上的趋势,进一步促进单体的快速迁移和反应^[47]。

当反应时间进行至 2 min 时[图 7(b)],膜表面出现微米级褶皱和结节,形成多尺度复合的网络状结构,同时薄膜厚度增加至~88 nm[图 7(e)]。复合网络状结构的形成主要是由于反应过程中局部反应速率差异和界面张力的协同作用而导致聚酰胺层的不均匀生长。此阶段界面处剧烈的聚合反应引发马兰戈尼效应,显著增强了界面附近的对流强度,促进单体的快速反应和薄膜的形成^[48]。PIV 速度场数据显示,该阶段速度场强度达到峰值,方向保持垂直向上,表明马兰戈尼效应在调控界面聚合过程中起到关键作用。此外,随着反应时间的延长,聚合物膜逐渐增厚,内部应力开始积累,导致膜表面因应力释放而出现褶皱^[49]。

当反应时间进行至 5 min 时[图 7(c)],膜表面形貌基本不再变化,稳定为典型的褶皱状结构,对应薄膜厚度为~106 nm[图 7(f)],表明界面聚合反应已完全完成。在此阶段,聚酰胺薄膜对界面附近流体运动的限制逐渐明显,PIV 速度场分析显示,速度场强度减弱且方向趋于复杂,表明薄膜的形成对流体运动产生了明显的限制作用^[47]。流体动力学行为由薄膜的物理限制主导,速度场强度的衰减及方向的变化直接反映出单体扩散速率的递减与界面反应动力学速率的减缓^[46]。随着薄膜的形成和固化,其致密结构有效阻碍了 MPD 和 TMC 的进一步扩散,从而显著抑制了界面处的聚合反应^[48]。结合 PIV 速度场数据可以看出,自抑制作用在此阶段对反应的影响尤为显著。

本实验中聚合时间为 2 min 和 5 min 的聚酰胺膜表面形貌为褶皱状[图 7(b)、7(c)],这是由于低浓度条件下,单体分子间的碰撞频率较低,反应速率较慢^[50]。而常见文献中聚酰胺膜表面形貌为结节状或峰谷状^[29],这是由于 TMC 与 MPD 单体浓度较高,单体分子间的碰撞频率更高,反应速率更快,导致聚合物链更快地形成和增长,形成更密集、更连续的结构^[51]。

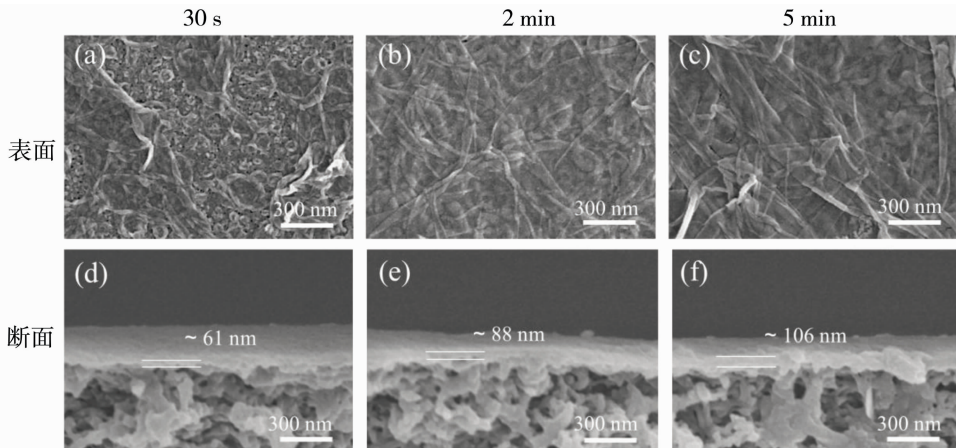


图7 MPD浓度20 mmol/L、TMC浓度0.6 mmol/L,界面聚合反应时间分别为30 s、2 min和5 min制备的聚酰胺复合膜表面和断面SEM图

Fig. 7 SEM images of the surface and cross-section of TMC-MPD/PSf composite membranes fabricated with 20 mmol/L MPD and 0.6 mmol/L TMC at 30 s, 2 min and 5 min

2.5 聚酰胺复合膜的分离性能

考察了界面聚合反应时间和胺单体浓度对聚酰胺复合膜水渗透通量和 Na_2SO_4 截留率的影响。如图8(a)所示,当界面聚合时间为30 s时,聚酰胺复合膜的水渗透通量为 $24.0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,

Na_2SO_4 截留率为72%。随着聚合时间延长至2 min,聚酰胺复合膜的水渗透通量降至 $22.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, Na_2SO_4 截留率显著提升至89%。当聚合时间进一步延长至5~10 min,聚酰胺复合膜的水渗透通量下降至 $\sim 18.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,

Na_2SO_4 截留率稳定在 90% 以上。

聚酰胺复合膜的性能变化与界面聚合反应的不同阶段密切相关。在界面聚合的初始 30 s 内,水相 MPD 和有机相 TMC 单体向界面处扩散并发生聚合反应,此阶段体系内以单体浓度梯度驱动的垂直向上对流运动为主,形成较为疏松的聚酰胺薄膜。此时聚酰胺复合膜表现出较高的水渗透通量以及较低的 Na_2SO_4 截留率。当界面聚合反应进行至 2 min,反应体系进入马兰戈尼调控的界面聚合阶段,界面处单体的对流扩散速率提高,加速了单体在界面处的反应速率,从而促进聚酰胺层厚度和致密性的同步提升。此时,聚酰胺膜的水渗透通量呈现小幅下降的趋势, Na_2SO_4 截留率显著提升。随着聚合反应进行至 5~10 min,体系进入薄膜自抑制阶段,聚酰胺层的物理作用抑制了单体的进一步扩散和界面流体运动,导致聚酰胺层的结构更加致密,因而聚酰胺膜表现出较高的 Na_2SO_4 截留率。

系统考察了水相溶液 MPD 浓度对聚酰胺复合膜水渗透通量和 Na_2SO_4 截留率的影响,如图 8(b) 所示。当 MPD 浓度为 10 mmol/L 时,制备得到的聚酰胺复合膜水渗透通量为 286.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$, Na_2SO_4 截留率为 12.1%。随着 MPD 浓度提高至 15 mmol/L,制备得到的聚酰胺复合膜水渗透通量下降至 232.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,同时 Na_2SO_4 截留率上升至 17%;当 MPD 浓度进一步提高至 20 mmol/L,制备得到的聚酰胺复合膜水渗透通量显著下降至 24.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,而 Na_2SO_4 截留率大幅提升至 72%;继续增加 MPD 浓度至 35 mmol/L 和 50 mmol/L,聚酰胺复合膜的水渗透通量分别降至 17.9 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 和 10.0 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$,同时 Na_2SO_4 截留率均高于 95%。这一系列结果表明,适宜的 MPD 浓度既能保证 PIV 观测的精确性和有效性,又是形成有效分离层的重要条件。

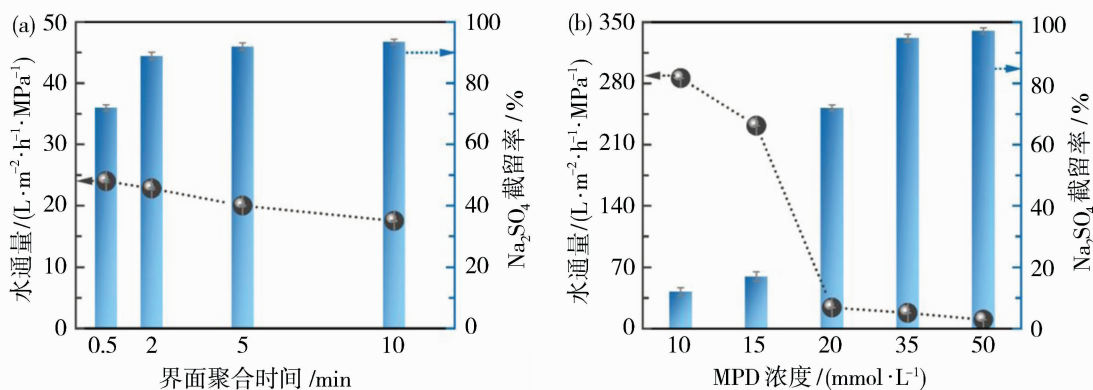


图 8 不同界面聚合反应时间(20 mmol/L MPD、0.6 mmol/L TMC)(a)和不同 MPD 浓度(0.6 mmol/L TMC、界面聚合时间 30 s)(b)制备的聚酰胺复合膜水渗透通量和 Na_2SO_4 截留率

Fig. 8 Water permeance and Na_2SO_4 rejection of TMC-MPD/PSf composite membranes fabricated with different interface polymerization reaction times (20 mmol/L MPD, 0.6 mmol/L TMC) (a) and different MPD concentrations (0.6 mmol/L TMC, 30 s of interface polymerization time) (b)

3 结论

本研究利用粒子图像测速技术观测聚酰胺薄膜的成膜过程。结合流体动力学分析、形貌表征和性能测试,深入揭示聚酰胺界面聚合的成膜机制。在单体扩散-反应阶段,两相单体向界面处快速扩散并发生聚合反应,流体运动主要由单体扩散和对流驱动,形成较为疏松的薄膜;随后,马兰戈尼调控阶段的强烈对流显著加速反应进程,促使薄膜致密性大幅提升;最后,自抑制阶段限制了流体运动,导致反应速率逐渐减慢。这一结论揭示了溶液流动行为

与薄膜形成过程的内在联系,为优化复合膜制备工艺提供了理论支撑。

参考文献:

- [1] Lu X, Elimelech M. Fabrication of desalination membranes by interfacial polymerization: history, current efforts, and future directions[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50(11): 6290-6307.
- [2] Shen L, Cheng R, Yi M, et al. Polyamide-based membranes with structural homogeneity for ultrafast molecular sieving[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 500.
- [3] Seong J G, Lee W H, Lee J, et al. Microporous

- polymers with cascaded cavities for controlled transport of small gas molecules[J]. *Sci Adv*, 2021, 7(40): eabi9062.
- [4] Park S J, Lee M S, Kilic M E, *et al.* Autonomous interfacial assembly of polymer nanofilms via surfactant-regulated marangoni instability[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(11): 4822-4829.
- [5] Lee M S, Lee J, Kang J, *et al.* Interfacial assembly of polyamide nanofilm membranes regulated by surfactants with different structural characteristics[J]. *Chem Eng J*, 2024, 486: 150159.
- [6] Mohammed S, Aburabie J, Hashaikeh R. Facile morphological tuning of thin film composite membranes for enhanced desalination performance[J]. *npj Clean Water*, 2023, 6(1): 55.
- [7] Waheed A, Baig U, Aljundi I H. Fabrication of polyamide thin film composite membranes using aliphatic tetra-amines and terephthaloyl chloride crosslinker for organic solvent nanofiltration[J]. *Sci Rep*, 2023, 13(1): 11691.
- [8] Guo B B, Liu C, Zhu C Y, *et al.* Double charge flips of polyamide membrane by ionic liquid-decoupled bulk and interfacial diffusion for on-demand nanofiltration[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 2282.
- [9] Ameloot R, Vermoorle F, Vanhove W, *et al.* Interfacial synthesis of hollow metal-organic framework capsules demonstrating selective permeability[J]. *Nat Chem*, 2011, 3(5): 382-387.
- [10] Jimenez-Solomon M F, Song Q, Jelfs K E, *et al.* Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization[J]. *Nat Mater*, 2016, 15(7): 760-767.
- [11] Adamczak M, Kamińska G, Bohdziewicz J. Preparation of polymer membranes by in situ interfacial polymerization[J]. *Int J Polym Sci*, 2019, (1): 6217924.
- [12] Zhao G J, Li L L, Gao H Q, *et al.* Polyamide nanofilms through a non-isothermal-controlled interfacial polymerization[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(18): 2313026.
- [13] Wittbecker E L, Morgan P W. Interfacial polycondensation. I [J]. *J Polym Sci*, 1959, 40(137): 289-297.
- [14] Morgan P W, Kwolek S L. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces[J]. *J Polym Sci*, 1959, 40(137): 299-327.
- [15] Geise G M. Why polyamide reverse-osmosis membranes work so well [J]. *Science*, 2021, 371(6524): 31-32.
- [16] Tan Z, Chen S, Peng X, *et al.* Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification [J]. *Science*, 2018, 360(6388): 518-521.
- [17] Ucak K, Karatas F, Cetinkaya E, *et al.* Synchronous PIV measurements of a self-powered blood turbine and pump couple for right ventricle support[J]. *Sci Rep*, 2024, 14(1): 19962.
- [18] Yang Y, Qi M, Li J, *et al.* Experimental study of flow field around pile groups using PIV [J]. *Exp Therm Fluid Sci*, 2021, 120: 110223.
- [19] Kinoshita H, Kaneda S, Fujii T, *et al.* Three-dimensional measurement and visualization of internal flow of a moving droplet using confocal micro-PIV[J]. *Lab Chip*, 2007, 7(3): 338-346.
- [20] El-Adawy M, Heikal M, Aziz A R A, *et al.* Stereoscopic particle image velocimetry for engine flow measurements; Principles and applications [J]. *Alex Eng J*, 2021, 60(3): 3327-3344.
- [21] Goyal R, Gandhi B K, Cervantes M J. PIV measurements in Francis turbine — a review and application to transient operations[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 2976-2991.
- [22] Liu A, Lin J, Zhuang Y. PIV experimental study on the phase change behavior of phase change material with partial filling of metal foam inside a cavity during melting[J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2022, 187: 122567.
- [23] Belloñ T, Slouka Z. Overlimiting convection at a heterogeneous cation-exchange membrane studied by particle image velocimetry[J]. *J Membr Sci*, 2022, 643: 120048.
- [24] Freger V. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization[J]. *Langmuir*, 2003, 19(11): 4791-4797.
- [25] Freger V, Srebnik S. Mathematical model of charge and density distributions in interfacial polymerization of thin films[J]. *Appl Polym Sci*, 2003, 88(5): 1162-1169.
- [26] Ghosh A K, Jeong B H, Huang X, *et al.* Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties [J]. *J Membr Sci*, 2008, 311(1/2): 34-45.
- [27] Zhao S, Zhao Z, Zhang X, *et al.* Polyamide membranes with tunable surface charge induced by

- dipole-dipole interaction for selective ion separation [J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(11): 5174-5185.
- [28] Qiu S, Wu L, Zhang L, *et al.* Preparation of reverse osmosis composite membrane with high flux by interfacial polymerization of MPD and TMC[J]. *Appl Polym Sci*, 2009, 112(4): 2066-2072.
- [29] Tsuru T, Sasaki S, Kamada T, *et al.* Multilayered polyamide membranes by spray-assisted 2-step interfacial polymerization for increased performance of trimesoyl chloride (TMC)/*m*-phenylenediamine (MPD)-derived polyamide membranes[J]. *J Membr Sci*, 2013, 446: 504-512.
- [30] Raffel M, Willert C E, Scarano F, *et al.* Particle image velocimetry: a practical guide [M]//Berlin: springer, 2018: 574.
- [31] Tropea C, Yarin A L, Foss J F. Springer handbook of experimental fluid mechanics[M]// Berlin: Springer, 2007: 1553.
- [32] Mao Y, Yang L, Chen C, *et al.* Comparison of the measurement results of PIV with different tracer[D]. Bristol: IOP publishing, 2023.
- [33] Geise G M, Park H B, Sagle A C, *et al.* Water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymers for desalination[J]. *J Membr Sci*, 2011, 369(1): 130-138.
- [34] Qi Y, Tong T, Zhao S, *et al.* Reverse osmosis membrane with simultaneous fouling-and scaling-resistance based on multilayered metal-phytic acid assembly[J]. *J Membr Sci*, 2020, 601: 117888.
- [35] Li S, Zhang R, Yao Q, *et al.* High flux thin film composite (TFC) membrane with non-planar rigid twisted structures for organic solvent nanofiltration (OSN)[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 286: 120496.
- [36] Li T, Zhang X, Zhang Y, *et al.* Nanofiltration membrane comprising structural regulator cyclen for efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. *Desalination*, 2023, 556: 116575.
- [37] Leal L G. Advanced transport phenomena; fluid mechanics and convective transport processes[M]// Cambridge: Cambridge university press, 2007: 904.
- [38] Stone H A. Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids[J]. *Annu Rev Fluid Mech*, 1994, 26(1): 65-102.
- [39] Doppelhammer N, Puttinger S, Pellens N, *et al.* Generation and observation of long-lasting and self-sustaining marangoni flow[J]. *Langmuir*, 2023, 39(22): 7804-7810.
- [40] Rankin D J, Bocquet L, Huang D M. Entrance effects in concentration-gradient-driven flow through an ultrathin porous membrane[J]. *J Chem Phys*, 2019, 151(4): 044705.
- [41] Tian Y, Gao X, Hong W, *et al.* Kinetic insights into marangoni effect-assisted preparation of ultrathin hydrogel films[J]. *Langmuir*, 2018, 34(41): 12310-12317.
- [42] Kwon Y N, Leckie J O. Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: II. Changes in hydrogen bonding behavior and performance[J]. *J Membr Sci*, 2006, 282(1): 456-464.
- [43] Tang C Y, Kwon Y N, Leckie J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry[J]. *Desalination*, 2009, 242(1): 149-167.
- [44] Skrovanek D J, Howe S E, Painter P C, *et al.* Hydrogen bonding in polymers: infrared temperature studies of an amorphous polyamide [J]. *Macromolecules*, 1985, 18(9): 1676-1683.
- [45] Xu S, Liu L, Wang Y. Network cross-linking of polyimide membranes for pervaporation dehydration [J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 185: 215-226.
- [46] Freger V. Kinetics of film formation by interfacial polycondensation[J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1884-1894.
- [47] Ghosh A K, Hoek E M V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes [J]. *J Membr Sci*, 2009, 336(1): 140-148.
- [48] Lau W J, Gray S, Matsuura T, *et al.* A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches[J]. *Water Res*, 2015, 80: 306-324.
- [49] Petersen R J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes[J]. *J Membr Sci*, 1993, 83(1): 81-150.
- [50] Bartels C R. A surface science investigation of composite membranes[J]. *J Membr Sci*, 1989, 45(3): 225-245.
- [51] Xu L, Xu J, Shan B, *et al.* Novel thin-film composite membranes via manipulating the synergistic interaction of dopamine and *m*-phenylenediamine for highly efficient forward osmosis desalination [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(17): 7920-7932.

