

引用本文: 焦继轩, 刘婉军, 孙秀芳, 赵微, 孟庆祥, 刘媚妍, 石强. 巯基-环氧点击反应界面工程构筑高性能聚酰胺反渗透膜及性能调控 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(6): 473-481.

Citation: JIAO Ji-xuan, LIU Wan-jun, SUN Xiu-fang, ZHAO Wei, MENG Qing-xiang, LIU Mei-yan, SHI Qiang. Interfacial Engineering via Thiol-Epoxy Click Reaction for Constructing High-Performance Polyamide Reverse Osmosis Membranes with Tailored Properties [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(6): 473-481.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)06-0473-09

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025060473

巯基-环氧点击反应界面工程构筑高性能聚酰胺 反渗透膜及性能调控*

焦继轩¹, 刘婉军^{2**}, 孙秀芳¹, 赵微¹, 孟庆祥¹, 刘媚妍¹, 石强^{1**}

(¹华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063210; ²华北理工大学理学院, 唐山 063210)

摘要: 为解决反渗透膜界面劣化与性能衰减的难题, 文章创新性设计了基于巯基-环氧点击反应的PETMEG水凝胶插入层, 通过界面工程策略实现了聚酰胺分离层结构调控与界面稳定性的协同优化。以四丁基氟化铵(TBAF)为催化剂, 在基膜表面采用季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMA)与乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)构建亲水交联网络插入层, 进而实现对间苯二胺(MPD)扩散速率的精准调控。实验结果表明: 当PETMA浓度为0.015 mol/L时, 所制备的TFC-1膜展现出最优的综合性能, 聚酰胺层厚度降至183 nm, 表面粗糙度($Ra=587$ nm)较对照组降低30.7%, 纯水通量达28.85 L/(m²·h) (较对照组提升6.9%), NaCl截留率>98%。机理研究证实, 该插入层可通过氢键锚定效应增强界面结合强度: TFC-1膜在1.8 N摩擦载荷下截留保持率仍达84.6%, 且经168 h高压运行后通量衰减率<9%。文章建立的表面拓扑-界面键合-本征韧性多参数设计模型, 为开发设计高性能海水淡化膜提供了理论参考。

关键词: 反渗透复合膜, 点击反应, 插入层, 界面聚合

中图分类号: TQ28.8 **文献标志码:** A

1 前言

水资源短缺的全球性挑战正推动海水淡化等技术创新, 其中反渗透技术凭借高分离效率和经济环保特性成为重要解决方案^[1]。反渗透复合膜通过界面聚合(IP)工艺在多孔支撑层表面形成聚酰胺(PA)分离层, 其性能与PA层/支撑层的界面相互作用密切相关^[2-3]。然而, PA层与支撑层直接接触的固有结构在长期运行中易引发界面劣化, 成为制约反渗透膜使用寿命的关键瓶颈^[4]。

为优化界面性能, 近年来研究者聚焦于基膜表面亲水化改性策略。通过构建中间插入层,

可实现对IP过程的精准调控: 一方面增强两相界面的结合强度, 另一方面调节单体扩散动力学以优化PA层结构。现有改性策略主要分为均质插入层与异质结构策略两类。在均质插入层方面, Cheng等^[5]采用海藻酸钠水凝胶中间层, 通过延缓间苯二胺(MPD)扩散速率形成更致密的PA层; Jiang等^[6]开发的可润湿性转换中间层则通过“占位剂”释放机制提升膜渗透性。在异质结构策略中, Hu等^[7]设计的亲水-疏水异质插入层通过调控MPD的爆发式扩散, 成功构建具有纳米空隙的高度交联PA结构。这些研究证实, 中间层可发挥“分子储存库”和“扩散控制器”的双重功能, 同时作为新型IP反应平台

* 收稿日期: 2025-02-28

基金项目: 华北理工大学研究生创新项目(项目号2024S09)。

作者简介: 焦继轩(1998—), 硕士研究生, 研究方向为分离膜材料设计与开发。

**通信作者: 刘婉军, E-mail: 63464663@qq.com; 石强, shiq1989@163.com。

优化分离层形貌^[8]。

基于上述研究背景,本研究受Cengiz等^[9]巯基-环氧水凝胶制备工作的启发,创新性选择季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMA)与乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)作为反应单体。在四丁基氟化铵(TBAF)催化下,通过优化反应动力学参数,开发出可在90~100℃条件下、2~5 min内快速固

化的PETMEG凝胶体系,如图1所示。相较于传统水凝胶制备工艺,该体系具有以下显著优势:(1)反应温度与常规IP条件兼容,便于在线涂覆;(2)超快凝胶化特性满足工业化连续生产需求;(3)可调控的巯基/环氧基比例为实现界面性能定制化提供可能。这种高效亲水化改性策略,为开发高性能反渗透复合膜提供了新的技术路径。

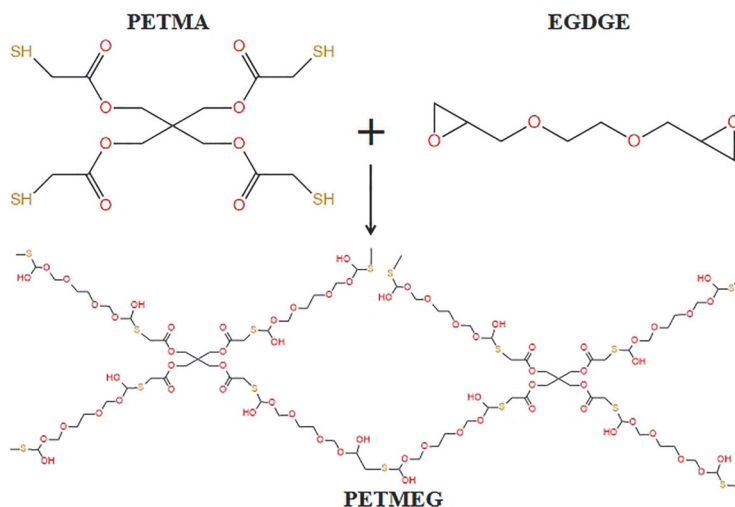


图1 PETMEG凝胶结构及反应示意。

Figure 1 The structure and reaction of PETMEG gel.

2 实验部分

2.1 实验试剂

聚砜(PSF)商品膜、聚乙二醇(PEG-10000)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)、甘油、异丙醇、均苯三甲酰氯(TMC)、正己烷(分析纯)、甲醇(分析纯)、乙腈(分析纯)、三乙胺(分析纯)、亚硫酸钠(分析纯)、季戊四醇四巯基乙酸酯(PETMA,分析纯)、乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE,分析纯)、MPD(分析纯)、十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯)、樟脑磺酸(CSA,分析纯)和无水氯化钠(NaCl,分析纯)等购置于探索平台,膜性能测试装置为实验室自制。

2.2 反渗透复合膜的制备

插入层制备:将PSF商品膜浸入甲醇超声清洗5 min,去除表面杂质后用氮气吹干;按设定摩尔比将PETMA与EGDGE溶解于甲醇/乙腈混合溶剂(体积比1:1),加入质量分数0.5%的TBAF作为催化剂;将涂覆液均匀铺展于PSF膜表面,静置2 min后倾去多余液体,转移至90℃烘箱中热固化3 min,通过巯基-环氧点击

反应原位形成PETMEG凝胶层;将改性膜浸入去离子水洗脱未反应单体,湿态保存备用。根据PETMA浓度梯度(0.015、0.03、0.06 mol/L),所得复合膜分别标记为PETMEG-0.015、PETMEG-0.03、PETMEG-0.06,未处理原膜记为PSF。

反渗透复合膜制备:采用IP法在改性基膜上构筑PA分离层;以质量分数2%的MPD水溶液为水相,质量分数0.15%的TMC正己烷溶液为有机相,将改性基膜浸入水相溶液60 s,去除表面过量MPD后,立即倾倒有机相溶液覆盖膜面,室温反应60 s后排出残余溶液;于50℃下热处理2 min以促进PA层交联,最终膜产品保存于去离子水中。对应不同插入层改性的样品,分别命名为TFC-0(PSF基膜)、TFC-1(PETMEG-0.015)、TFC-2(PETMEG-0.03)、TFC-3(PETMEG-0.06)。

2.3 测试与表征

膜样品在测试前置于50℃烘箱干燥至恒重。采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(FTIR, Thermo Fisher ANTARIS II, 日本岛津)表征膜表面化学组成,测试参数设定为扫描分

分辨率 2 cm^{-1} 、波数范围 $500 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ；采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 ThermoFischer, ESCALAB 250Xi) 分析表面元素组成, 测试条件为 12.5 kV 工作电压、 16 mA 灯丝电流, 通过 10 次信号循环累加提升信噪比; 采用聚焦离子束场发射扫描电子显微镜 (SEM, 捷克 Scios) 表征膜形貌, 样品经液氮脆断处理后, 用导电胶固定于铝制样品台, 喷镀金膜增强导电性后分别观察表面及断面微观结构; 采用原子力显微镜 (AFM, 布鲁克 icon) 在接触模式下进行测试, 选用 Scansyst-Air 探针, 扫描范围 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, 通过 3 次重复扫描获取表面粗糙度算术平均值 (R_a) 及均方根值 (R_q) 数据。

2.4 膜性能测试

纯水通量测试: 将基膜安装于膜性能测试系统, 先在 0.2 MPa 压力下进行 30 min 稳定化预压, 随后在 0.1 MPa 操作压力下测定纯水通量, 计算公式为式 (1)。

$$F = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

式中: F 为渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; A 为试验膜样品的有效面积, m^2 ; V 为时间间隔 Δt 内收集的渗透水的体积, L 。

截留率测试: 配置 1 g/L 的 PEG-10000 溶液, 通过紫外分光光度法检测溶液中 PEG 的浓度, 截留率计算公式为式 (2)。

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

式中: J 为截留率, C_f 和 C_p 分别为进料液和渗透液中 PEG-10000 的质量浓度, g/L 。

反渗透复合膜测试: 测试流程与基膜一致, 测试压力提升至 5.5 MPa ; 截留率测试条件为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 5.5 MPa , 以 32 g/L NaCl 水溶液为模板溶液。

耐摩擦测试: 采用弹簧测力计水平拖动一定质量的物体, 使其在反渗透膜表面做匀速直线运动, 测量物体与膜表面的摩擦力; 每组实验重复 3 次, 摩擦测试后对膜进行性能测试。

3 结果与讨论

3.1 插入层的表征与性能分析

3.1.1 表面化学结构分析

PSF 基膜的红外光谱 (图 2(a)) 显示, 经插入层涂覆后, 1740 cm^{-1} 处出现归属于 PETMA 分子中酯基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 且峰强度随 PETMA 单体浓度 ($0.015 \rightarrow 0.06\text{ mol/L}$) 梯度增加而显著增强, 证实了 PETMA 与 EGDGE 通过巯基-环氧点击反应成功构建交联结构。进一步通过 XPS 分析验证插入层的化学组成演变: 如图 2(b) 及表 1 所示, 改性膜表面硫 (S) 元素原子分数从 PSF 基膜的 2.54% 逐步提升至 PETMEG-0.06 膜的 4.28% 。该趋势直接反映了 PETMA 分子中巯基 ($-\text{SH}$) 有效参与界面交联反应, 且其表面富集程度与单体投加量呈正相关, 为插入层的可控构筑提供了双重化学证据。

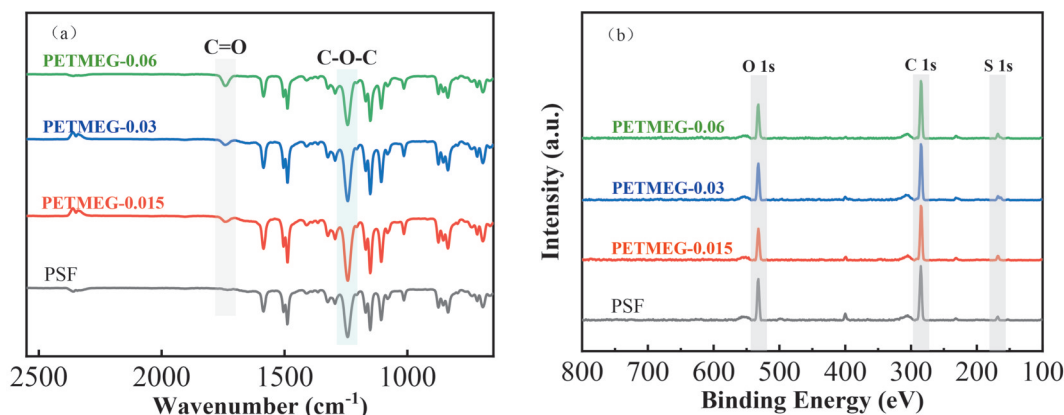


图 2 插入层的表面化学结构分析: (a) FTIR 表征; (b) XPS 表征。

Figure 2 Surface chemical structure analysis of the inserted layer: (a) FTIR characterization; (b) XPS characterization.

3.1.2 表面亲水性分析

PSF 基膜表面亲水性测试结果如图 3 所示。

经 PETMEG 插入层修饰后, 膜表面水接触角从原始 PSF 膜的 75.4° 显著降至 $52^\circ \sim 58^\circ$, 这归因

表1 插入层的元素含量.

复合膜类别	C (%)	O (%)	S (%)
PSF	74.98	22.48	2.54
PETMEG-0.015	78.39	18.44	3.17
PETMEG-0.03	76.93	19.24	3.83
PETMEG-0.06	76.04	19.68	4.28

于插入层中大量羟基 (—OH) 和醚键 (C—O—C) 等亲水基团的引入。需要注意, 随着 PETMA 单体浓度从 0.015 mol/L 增至 0.06 mol/L, 水接触角从 51.9° 逆向增长至 57.8°, 此现象源于巯基 (—SH) 作为疏水组分在交联网络中的占比提升, 揭示了插入层化学组成与润湿性的动态平衡机制。

3.1.3 表面形貌分析

图 4(a)~(d) 的 SEM 表征显示: 原始 PSF 基膜表面存在纵向条纹, 这是工业铸膜工艺中导辊或膜卷绕过程中剪切应力振荡导致的典型结

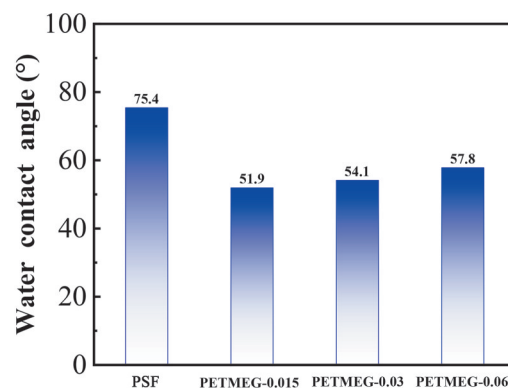


图3 水接触角测试.

Figure 3 Water contact angle test.

构缺陷; 经 PETMEG 插入层涂覆后, 膜表面呈现连续均质形貌, 有效覆盖基膜固有缺陷。AFM 定量分析 (图 4(a)~(d)) 证实, 表面粗糙度 R_a 从 PSF 基膜的 70.9 nm 逐步降至 PETMEG-0.06 膜的 59.0 nm, 表明水凝胶层通过毛细流平效应实现了表面纳米级平整化, 这种拓扑结构的优化可显著降低 IP 过程中 PA 层的缺陷密度。

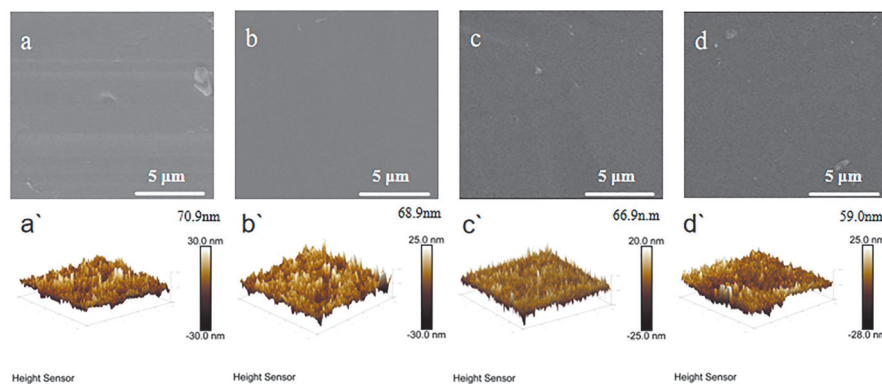


图4 基膜表面形貌和粗糙度测试: (a) PSF 的 SEM 图像; (b) PETMEG-0.015 的 SEM 图像; (c) PETMEG-0.03 的 SEM 图像; (d) PETMEG-0.06 的 SEM 图像; (a') PSF 的 AFM 图像; (b') PETMEG-0.015 的 AFM 图像; (c') PETMEG-0.03 的 AFM 图像; (d') PETMEG-0.06 的 AFM 图像。

Figure 4 Surface morphology and roughness test of the base film: (a) SEM image of PSF; (b) SEM image of PETMEG-0.015; (c) SEM image of PETMEG-0.03; (d) SEM image of PETMEG-0.06; (a') AFM image of PSF; (b') AFM image of PETMEG-0.015; (c') AFM image of PETMEG-0.03; (d') AFM image of PETMEG-0.06.

3.1.4 插入层对基膜分离性能的影响分析

如图 5 所示, 基膜纯水通量随 PETMA 浓度呈非线性变化: 当浓度达 0.015 mol/L (PETMEG-0.015) 时, 通量峰值达 737.5 L/(m²·h), 较原始 PSF 膜提升 42.6%, 这得益于亲水网络降低水的跨膜传质阻力; 但当浓度增至 0.06 mol/L 时, 通量回落至 601.2 L/(m²·h), 归因于双重效应: (1) 插入层厚度增加导致水力阻力上升; (2) 高浓度下巯基的疏水作用增强。截留性能分析显示,

所有改性膜对 PEG-10000 的截留率均 >93%, 且随 PETMA 浓度从 0.015 mol/L 增至 0.06 mol/L, 截留率从 95.7% 提升至 96.9%, 说明交联密度增加引发的孔径收缩效应占主导地位。

3.2 反渗透复合膜的结构与性能研究

3.2.1 表面化学结构分析

反渗透复合膜的化学结构演变如图 6 所示。FTIR 光谱 (图 6(a)) 中, 1640 cm⁻¹ (酰胺 I 带, C=O 伸缩振动) 与 1540 cm⁻¹ (酰胺 II 带, N—H

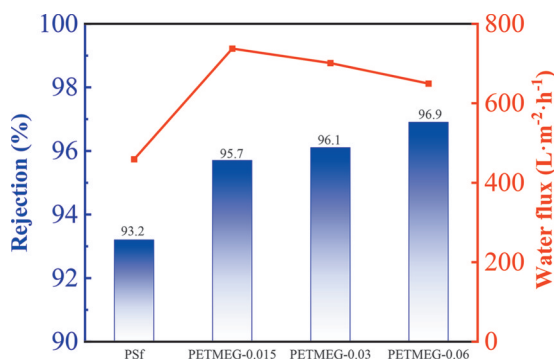


图5 基膜的水通量和PEG-10000截留测试.

Figure 5 Water flux and PEG-10000 retention test of the base membrane.

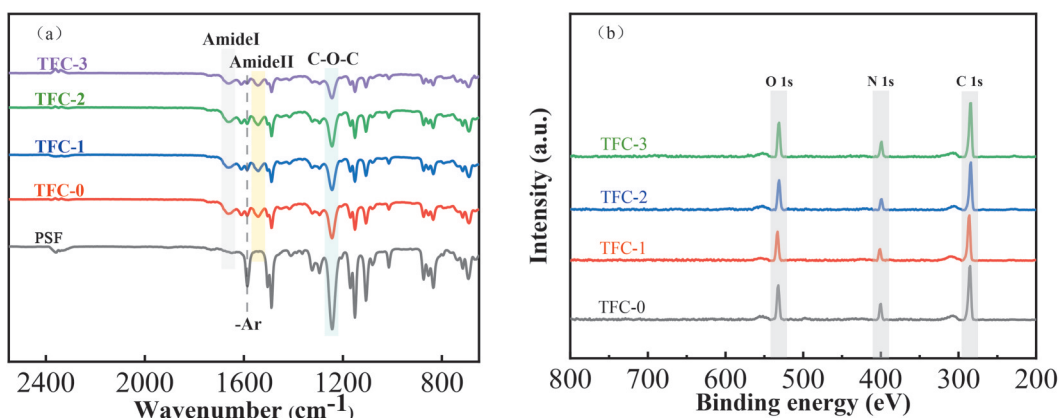


图6 反渗透复合膜的表面化学结构分析: (a) FTIR表征; (b) XPS表征.

Figure 6 Surface chemical structure analysis of reverse osmosis composite membrane: (a) FTIR characterization; (b) XPS characterization.

表2 反渗透复合膜表面的元素含量及N/O比.

Table 2 Element content and N/O ratio on the surface of reverse osmosis composite membranes.

膜类别	C (%)	O (%)	N (%)	N/O 比
TFC-0	71.49	18.10	10.41	0.575
TFC-1	70.94	17.42	11.64	0.668
TFC-2	71.45	17.40	11.15	0.641
TFC-3	71.70	17.34	10.96	0.632

3.2.2 反渗透复合膜的形貌分析

SEM表征((图7(a)~(d)))显示,插入层修饰显著改变了PA层的表面拓扑结构。原始TFC-0膜呈现典型褶皱形貌(表面粗糙度847 nm,图7(a`)),而含插入层的TFC-1膜表面形成均质化叶状结构(粗糙度587 nm,图7(b`))。该形貌调控机制可归因于以下两点:(1)插入层亲水性提升促使MPD在基膜表面均匀吸附,扩大水/有机相界面反应区域;(2)MPD扩散速率受限,导致局部单体浓度梯度降低,抑制了PA层的无序

弯曲振动)特征峰显著增强,结合1240 cm⁻¹处C—O—C键的强吸收峰,证实了IP过程中PA层成功构筑。XPS分析进一步揭示PA层交联度的调控机制(图6(b)、表2):相较于未改性TFC-0膜(N/O比为0.575),含插入层的TFC-1、TFC-2、TFC-3膜的N/O比分别提升至0.668、0.641、0.632。其中,TFC-1膜的N/O比达到峰值,表明其PA网络交联密度最高,这得益于插入层对MPD单体的限域效应:MPD缓慢释放降低了IP前期的反应速率,削弱反应自抑性,最终形成更高交联度的PA功能层。

生长。断面分析(图7(a')~(d'))进一步揭示PA层厚度的非线性变化规律:TFC-0膜PA层厚度为341 nm,而TFC-1、TFC-2、TFC-3膜分别减薄至183、247、296 nm。该现象表明,低浓度PETMEG(PETMEG-0.015)插入层通过氢键作用强吸附MPD,促使界面缩合形成致密薄层;高浓度PETMEG(PETMEG-0.06)插入层中疏水疏基占比提升,削弱了对MPD的吸附能力,最终导致PA层厚度回升。

为解析插入层与MPD的相互作用机制,采用紫外-可见光谱追踪MPD向有机相的扩散行为(图8),结果表明:(1)未改性PSF基膜(TFC-0)的MPD扩散速度最快,含PETMEG-0.015插入层的TFC-1膜扩散速度最慢,证实插入层通过氢键作用锚定MPD分子;(2)随着PETMA浓度由0.03 mol/L增至0.06 mol/L(TFC-3),MPD扩散速率回升,一方面源于插入层疏水组分增加导致的MPD吸附能力下降,另一方面与插入层

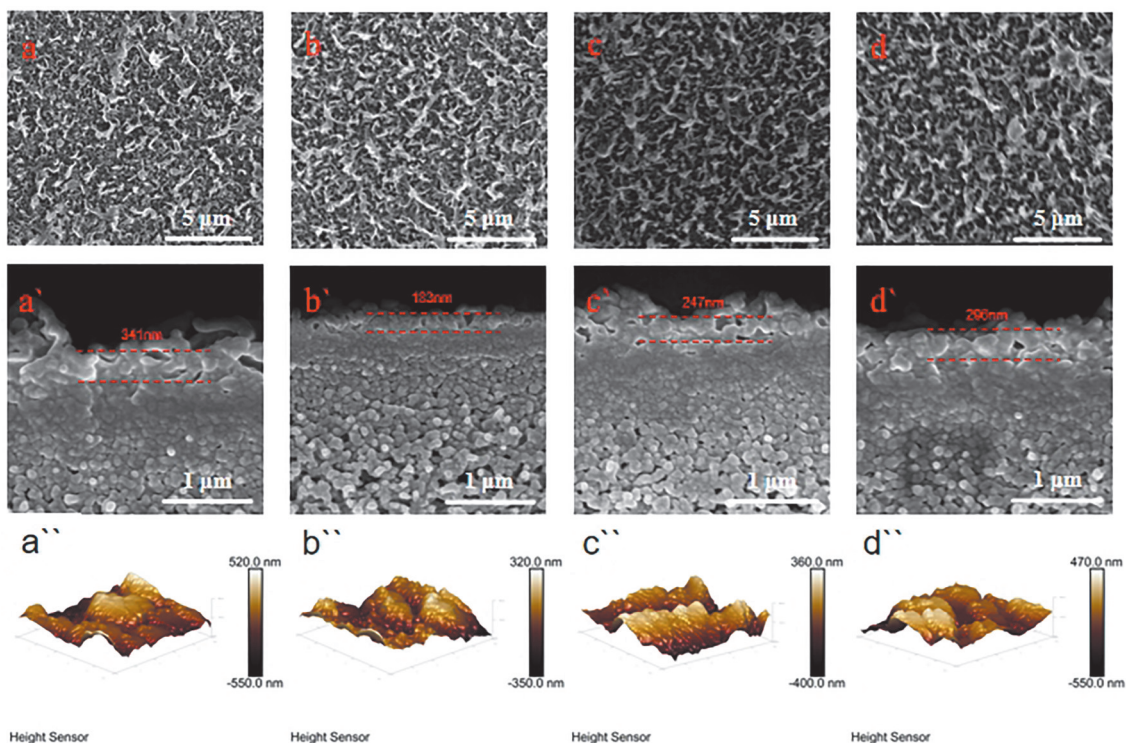


图7 反渗透复合膜表面、断面和粗糙度测试: (a~d、a'~d'和a''~d''依次为TFC-0、TFC-1、TFC-2、TFC-3的表面形貌图、断面形貌图和AFM图)。

Figure 7 Surface, cross-section and roughness tests of reverse osmosis composite membranes: (a~d, a'~d' and a''~d'' are the surface morphology, cross-sectional morphology and AFM images of TFC-0, TFC-1, TFC-2 and TFC-3 in sequence).

厚度增加使其内部储存的MPD浓度升高相关。扩散动力学与形貌特征的强关联性表明: MPD传质速率降低(TFC-1)可诱导更均匀的界面反应,形成薄且致密的PA层;扩散速率回升(TFC-3)则引发局部反应失控,具体表现为PA功能层部分区域致密度迅速提高,其他区域持续反应,最终导致PA层粗糙度增大(834 nm)。

3.2.3 反渗透复合膜的分选性能分析

图9为5.5 MPa、32 g/L NaCl水溶液测试条件下,反渗透复合膜的水通量和截留性能。TFC-1膜展现出最优通量(28.85 L/(m²·h)),较未改性TFC-0膜提升约6.9%,这一现象源于插入层对IP动力学的双重调控:(1)PETMEG插入层通过氢键作用富集MPD分子,加速初始聚合反应形成超薄致密PA层(183 nm),显著降低水的传质阻力;(2)随着PETMA浓度增至0.06 mol/L(TFC-3),PA层厚度增至296 nm,跨膜传质路径延长,通量回落至24.12 L/(m²·h)。截留性能分析显示,随PA层厚度增加,截留率从98.2%(TFC-1)微增至99.1%(TFC-3),表明交联密度的提升虽牺牲部分通量,但可通过空间位阻效应

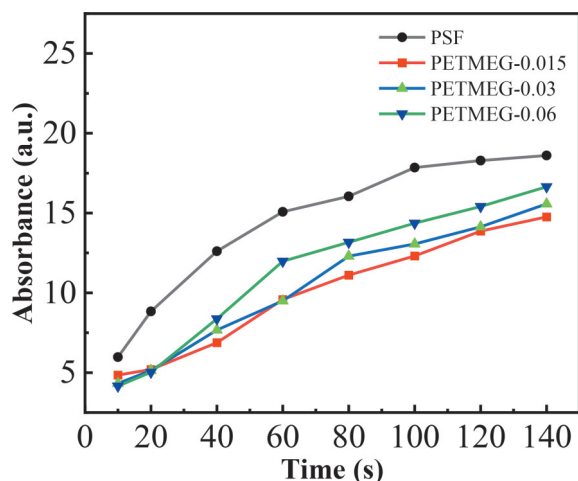


图8 插入层对MPD分子扩散速率的影响。

Figure 8 Shows the influence of the insertion layer on the diffusion rate of MPD molecules.

增强离子筛分能力。

3.2.4 反渗透复合膜的长期稳定性分析

在模拟工业工况的连续运行测试中(25 °C, 5.5 MPa, 32 g/L NaCl溶液),反渗透复合膜表现出差异化失效行为(图10)。图10(a)表明,所有样品在168 h运行期间截留率波动幅度<0.5%,

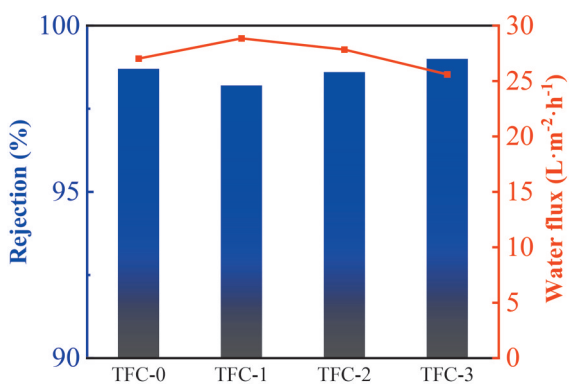
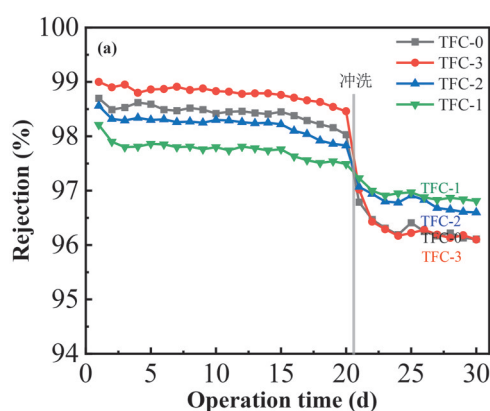


图9 反渗透复合膜的水通量和NaCl截留测试。

Figure 9 Water flux and NaCl retention tests of reverse osmosis composite membranes.

证实PA分离层化学稳定性良好。但在线冲洗后,截留率呈梯度式下降:TFC-3膜截留率从99.1%降至95.3%(降幅3.8%),显著高于TFC-1(98.2%→97.9%)和TFC-2(98.7%→98.1%)的



0.3%~0.6%降幅,这种性能衰减可能与界面失效模式密切相关。(1)基膜水力蠕变效应:长期高压(5.5 MPa)导致PSF基膜发生压缩变形,引发PA层/基膜界面剪切应力集中;(2)功能层表面拓扑敏感破坏:大流速冲洗过程中,高表面粗糙度(如图7(a'')~(d''))所示,TFC-0、TFC-1、TFC-2和TFC-3膜的表面粗糙度分别为847、587、618和843 nm)的膜更易受流体剪切力影响,可能诱发PA层边缘剥离;(3)水凝胶材质的插入层力学强度较低,当厚度过大时,压力释放与大水流冲洗易导致PA功能层和PSF基膜发生微滑移,恶化膜的分离性能。图10(b)显示,运行后通量衰减率从TFC-1的8.7%递增至TFC-3的14.2%,这源于PA功能层在高压下发生自由体积塌陷,增大了水力阻力;经大水流在线冲洗后,所有膜的通量均得到不同程度恢复。

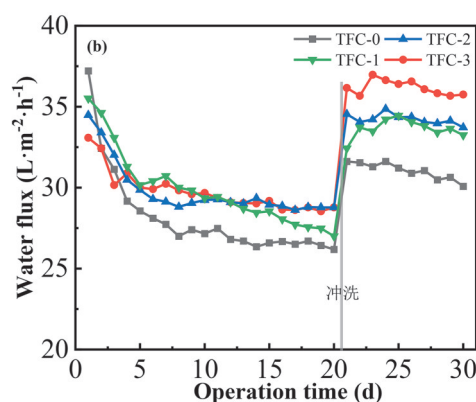


图10 反渗透复合膜长期稳定性:(a)截留率;(b)水通量。

Figure 10 Long-term stability of reverse osmosis composite membrane: (a) Retention rate; (b) Water flux.

3.2.5 反渗透复合膜的耐摩擦性能分析

摩擦实验(图11)系统揭示了反渗透复合膜的机械耐久性梯度规律。实验中采用0、0.6、1.2和1.8 N的摩擦力直接作用于复合膜表面,用于分析功能层与支撑层的结合强度。结果显示:当摩擦力 ≤ 0.6 N时,所有反渗透复合膜的NaCl截留率基本保持不变,表明在此条件下PA层结构未受显著破坏;当摩擦力为1.2 N和1.8 N时,NaCl截留率出现不同程度下降,下降幅度排序为:TFC-1<TFC-2<TFC-0<TFC-3。例如,在1.8 N摩擦力作用下,TFC-1膜展现出最优截留保持率(84.6%),较TFC-3(78.7%)和TFC-0(81.6%)分别提升7.5%和3.7%。这种性能差异

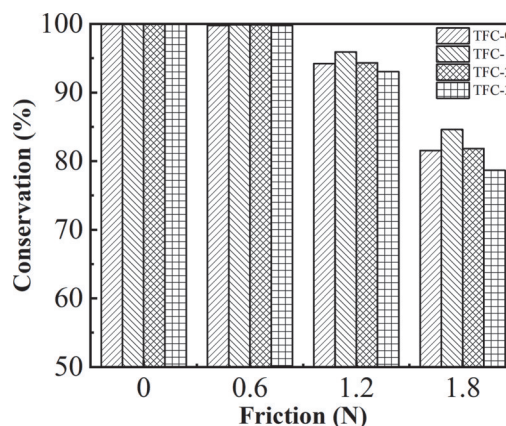


图11 不同摩擦力处理下复合膜截留保持率。

Figure 11 Retention rate of composite films under different friction force treatments.

源于多层次结构调控,与PA功能层粗糙度和插入层厚度均相关:一方面,TFC-1膜表面粗糙度更低,使摩擦力更分散,且PA层与插入层间形成大量氢键,现在增强界面结合强度,双重作用有效抑制缺陷产生;另一方面,TFC-3膜插入层厚度过大,在高应力摩擦作用下易发生滑移,导致膜性能显著恶化。综上所述,通过将功能层表面粗糙度控制在 $Ra < 600$ nm,并强化功能层与基膜的结合强度,可同步提升复合膜的分选性能与机械可靠性。

4 结论与展望

本研究通过构建PETMEG水凝胶插入层,成功实现反渗透复合膜分离-传输-机械性能的协同优化,主要研究结论如下:

(1) 插入层中PETMA浓度梯度可精准调控IP过程,当浓度为 0.015 mol/L(TFC-1)时,PA层厚度(183 nm)与表面粗糙度($Ra=587$ nm)达到最优平衡,其纯水通量(28.85 L/($m^2 \cdot h$))较传统TFC膜提升6.9%,同时保持98.2%的NaCl截留率;

(2) 巯基-环氧点击反应构建的共价交联网络赋予插入层双重功能:通过氢键锚定MPD分子形成超薄PA层,并通过PA层与插入层的氢键作用增强界面结合强度,使TFC-1膜在1.8 N摩擦载荷下仍保持84.6%的截留保持率,且168 h高压运行后通量衰减率(8.7%)与截留率波动幅度($< 0.3\%$)均优于对照组。本研究建立的表面拓扑-界面键合-本征韧性多参数设计模型,为开发高通量、高稳定性反渗透膜提供了理论参考与技术路径。

参考文献

- 1 Dabrowska J, Menéndez Orellana A E, Kilian W, et al. Between flood and drought: How cities are facing water surplus and scarcity[J]. *Journal of Environmental Management*, **2023**, 345: 118557.
- 2 Xiang H R, Min X B, Tang C J, et al. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, **2022**, 49: 103023.
- 3 Jiang C, Zhang L P, Li P, et al. Ultrathin film composite membranes fabricated by novel in situ free interfacial polymerization for desalination[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(22): 25304-25315.
- 4 Carey C, Díaz J C, Kitto D, et al. Interfacial interactions between polymers and selective adsorbents influence ion transport properties of boron scavenging ion-exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 669: 121301.
- 5 Cheng X J, Peng Y, Li S X, et al. Alginate hydrogel interlayer assisted interfacial polymerization for enhancing the separation performance of reverse osmosis membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 638: 119680.
- 6 Jiang C, Fei Z H, Zhang M M, et al. Preparation of advanced reverse osmosis membrane by a wettability-transformable interlayer combining with N-acyl imidazole chemistry[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 644: 120085.
- 7 Hu P, Song H J, Xu Z W, et al. Ultra-permeable thin-film nanocomposite membrane with an asymmetric structure harvested by a heterogeneous interlayer for brackish water desalination[J]. *Desalination*, **2024**, 586: 117896.
- 8 Chen Y H, Sun H X, Tang S H, et al. Nanofiltration membranes with enhanced performance by constructing an interlayer integrated with dextran nanoparticles and polyethyleneimine coating[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 654: 120537.
- 9 Cengiz N, Rao J Y, Sanyal A, et al. Designing functionalizable hydrogels through thiol-epoxy coupling chemistry [J]. *Chemical Communications*, **2013**, 49(95): 11191-11193.

Research paper

Interfacial Engineering via Thiol-Epoxy Click Reaction for Constructing High-Performance Polyamide Reverse Osmosis Membranes with Tailored Properties

JIAO Ji-xuan¹, LIU Wan-jun^{2*}, SUN Xiu-fang¹, ZHAO Wei¹, MENG Qing-xiang¹, LIU Mei-yan¹, SHI Qiang^{1*}
(¹*School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;* ²*School of Science, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China*)

Abstract To address the challenges of interface deterioration and performance decline of reverse osmosis membranes, this article innovatively designed a PETMEG hydrogel interlayer based on the thiol-epoxy click reaction. Through an interface engineering strategy, it achieved the coordinated optimization of the polyamide separation layer structure and interface stability. Using tetra-n-butylammonium fluoride as a catalyst, a hydrophilic cross-linked network interlayer was constructed on the base membrane surface with pentaerythritol tetramercaptosuccinic acid (PETMA) and ethylene glycol diglycidyl ether (EGDGE), thereby precisely regulating the diffusion rate of m-phenylenediamine (MPD). Experimental results showed that when the PETMA concentration was 0.015 mol/L, the prepared TFC-1 membrane exhibited the best overall performance: the thickness of the polyamide layer was reduced to 183 nm, the surface roughness ($R_a=587$ nm) was decreased by 30.7% compared to the control group, the pure water flux reached 28.85 L/(m²·h) (an increase of 6.9% compared to the control group), and the NaCl rejection rate was over 98%. Mechanism studies confirmed that this interlayer could enhance the interface bonding strength through hydrogen bond anchoring effects: the TFC-1 membrane maintained a retention rate of 84.6% under a friction load of 1.8 N, and the flux decline rate was less than 9% after 168 hours of high-pressure operation. The multi-parameter design model of surface topology, interface bonding, and intrinsic toughness established in this article provides a theoretical reference for the development and design of high-performance seawater desalination membranes.

Keywords RO membrane, Click reaction, Insert layer, Interfacial polymerization

* **Corresponding author:** LIU Wan-jun, E-mail: 63464663@qq.com; SHI Qiang, E-mail: shiq1989@163.com.