

·教学·

## 界面聚合与薄层复合膜：历史、现状与反思

杨皓程 徐志康\*

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州 310058)

**摘要:** 两种高反应活性的单体分别溶于互不相溶的 2 种溶剂中, 进而在两相界面上进行的聚合反应被定义为界面聚合。广义的界面聚合可以发生在气-液、液-液和液-固两相界面上, 其中油-水界面上的三甲苯酰氯/二元胺反应已发展成为一种经典且十分重要的反渗透膜和纳滤膜材料制备方法, 所生产的聚酰胺薄层复合膜被广泛应用于海水淡化、化工分离、药物提纯、芯片制造以及自来水提标深度处理等众多领域, 成为现代水处理与工业分离不可或缺的关键材料。近年来, 有关界面聚合薄层复合膜的论文如雨后春笋般地大量涌现, 体现了这一领域的蓬勃发展。我们回顾了界面聚合技术及其在薄层复合膜应用的发展历史, 梳理这一过程中的重要里程碑, 以期青年学子勾勒出这一领域的发展脉络。同时, 还简要总结了该领域的最新动态与前沿发展趋势, 分享我们对界面聚合技术和薄层复合分离膜材料未来发展方向的见解与思考。

**关键词:** 界面聚合; 聚酰胺膜; 薄层复合膜; 反渗透膜; 纳滤膜

## Interfacial Polymerization in Thin-film Composite Membranes: Historical Overview, Current Advances, and Forward Thinking

YANG Hao-cheng, XU Zhi-kang\*

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Interfacial polymerization is a kind of condensation reaction between highly-reactive monomers taking place at the interface of two insoluble solvents. This polymerization can be carried out at the interfaces of gas-liquid, liquid-liquid, and liquid-solid, respectively. The interfacial polymerization of trimesoyl chloride and diamine has been developed for typically and widely producing reverse osmosis and nanofiltration membranes. The manufactured polyamide-based thin film composite membranes have been widely applied in desalination, chemical engineering, pharmaceutical purification, chip production, and water purification for drinking. The publication number has also greatly increased in recent years. Herein, we revisit the histories of interfacial polymerization and thin film composite membranes. We try to comb the important milestones and development contexts. We then summarize the recent progresses and frontier trends in this field.

**Keywords:** Interfacial polymerization; Polyamide membrane; Thin film composite membrane; Reverse osmosis; Nanofiltration membrane

引用: 杨皓程, 徐志康. 界面聚合与薄层复合膜: 历史、现状与反思. 高分子通报, 2025, 38(4), 651–658.

**Citation:** Yang, H. C.; Xu, Z. K. Interfacial polymerization in thin-film composite membranes: historical overview, current advances, and forward thinking. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 651–658.

高分子功能薄膜专题; 2024-12-18 收稿, 2025-02-14 录用, 2025-03-11 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22135006), 浙江省自然科学基金(基金号 LD22E030001)

\* 通信联系人: 徐志康, E-mail: xuzk@zju.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.382

界面聚合,是一种将2种高反应活性的单体分别溶于互不相溶的2种溶剂中,并在两相界面处发生的聚合反应<sup>[1,2]</sup>。广义的界面聚合可以发生在气-液、液-液和液-固等两相界面上,由于使用了高活性单体,反应可以在常温乃至低温下快速进行,目前已发展成为一种经典且十分重要的聚合方法<sup>[3,4]</sup>。界面聚合技术自问世以来,就被用于合成聚酰胺纤维、双酚A聚碳酸酯以及双酚A聚芳酯等聚合物材料。20世纪70年代以来,界面聚合逐渐成为商品化聚酰胺薄层复合反渗透膜和纳滤膜材料的主流制备和生产技术<sup>[3~11]</sup>。而以聚酰胺作为选择性分离层为代表的薄层复合膜也成功取代了早期的纤维素膜,被广泛应用于海水淡化、化工分离、药物提纯、芯片制造以及自来水提标深度处理等众多领域,成为现代水处理与工业分离不可或缺的关键材料<sup>[11,12]</sup>。

界面聚合在聚合物分离膜材料领域扮演了关键角色,其独特的技术优势和广阔的发展前景吸引了众多科研工作者投身于相关研究。近年来,有关界面聚合薄层复合膜的论文如雨后春笋般地

大量涌现(图1),体现了这一领域的蓬勃发展。然而,面对如此海量的文献,初涉此领域的学生和青年学者往往应接不暇,难以在短时间内准确把握学科发展的脉络与核心问题。

有鉴于此,本文简要回顾界面聚合技术及其在薄层复合膜应用的发展历史,梳理这一过程中的重要里程碑,以期为青年学子勾勒出这一领域的发展脉络。同时,还简要总结该领域的最新动态与前沿趋势,分享我们对界面聚合技术未来发展方向的见解与思考。

## 1 界面聚合的发展历史

早在1898年, Einhorn便开创性地利用对苯二酚与光气,在甲苯与水的两相界面上成功合成了聚碳酸酯<sup>[13]</sup>,从此开启了界面聚合的研究历程。进入20世纪50年代,在工业界的积极推动下,界面聚合技术迎来了蓬勃发展的时期。Bayer公司的Schnell通过双酚A钠盐与光气的界面聚合反应,成功合成了图2所示的双酚A聚碳酸酯<sup>[14]</sup>;Gevaert公司的Conix则利用界面聚合技术合成

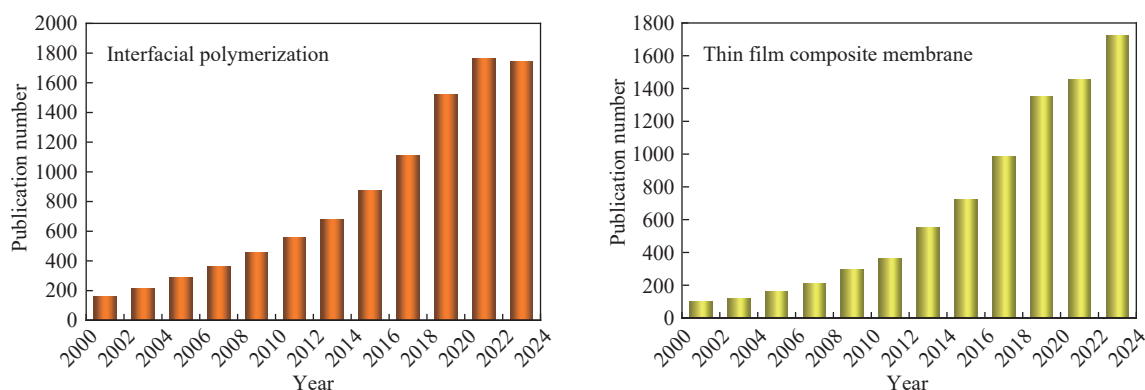


图1 21世纪以来界面聚合与薄层复合膜论文数量图

Figure 1 Paper numbers on interfacial polymerization and thin-film composite membranes in 21<sup>st</sup> century

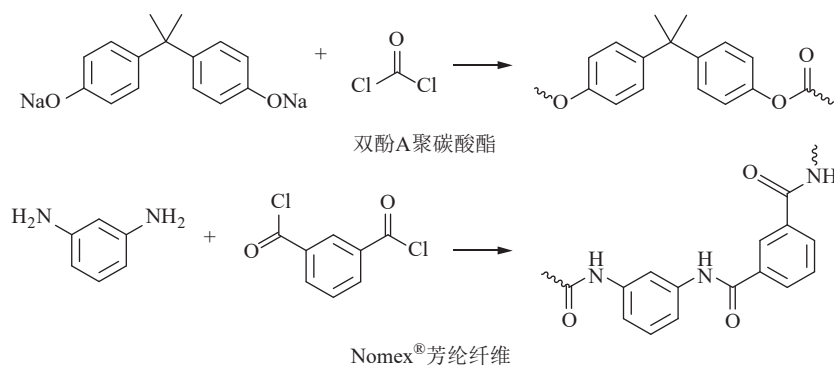


图2 界面聚合合成的经典聚合物

Figure 2 Classical polymers synthesized by interfacial polymerization

了聚酯材料<sup>[15]</sup>; 而 Du Pont 公司的 Morgan 及其团队, 同样借助界面聚合方法, 合成了聚脲与聚酰胺等高分子材料<sup>[1,16]</sup>。需要指出的是, “界面聚合 (interfacial polymerization)” 这一概念的正式提出, 应追溯至 1951 年, Du Pont 公司的 Magat 等提交了一项通过界面缩聚 (interfacial condensation) 反应合成一系列聚合物薄膜的专利<sup>[17]</sup>。其中, 通过界面缩聚合成聚酰胺 (尼龙) 纤维则是当时最为经典的界面聚合反应案例。Du Pont 公司于 1967 年通过间苯二胺与间苯二甲酰氯界面聚合开发出图 2 所示结构的芳纶纤维, 其商品名为 Nomex<sup>®</sup>。值得一提的是, 其中的单体结构与后续制备反渗透膜反应中广泛采用的单体已非常相似。

在界面聚合的发展历史上, Morgan 团队做出了系统且重要的贡献, 他们不仅探索了多样化的聚合体系与聚合物种类, 还深入研究了不同反应条件下的聚合过程, 并于 1959 年在 *Journal of Polymer Science* 上发表了题为 “Interfacial Polycondensation” 的专论, 包括液-液界面聚合物形成基础以及不同结构的聚酰胺、聚脲、聚芳酯、无序共聚物等合成的 11 篇研究论文, 随后又补充了搅拌的影响、黏度和分子量的关系等研究成果<sup>[1,18]</sup>, 为界面聚合的科学研究奠定了坚实的基础。此外, 布鲁克林理工大学的 Koziar 于 1962 年完成了题为 “Studies in Interfacial Polymerization” 的博士学位论文, 该论文是最早系统研究界面聚合的学位论文之一, 文中深入研究了二氯磷酸酯与二胺或二酚类单体以及对苯二甲酰氯与赖氨酸乙酯二盐酸盐的界面聚合反应<sup>[19]</sup>。1966 年, 澳大利亚国立大学的 Crawford 递交了题为 “Kinetic Studies of an Interfacial Polycondensation Reaction” 的博士学位论文, 初步探讨了正庚烷中的对苯二甲酰氯与溶于 pH 为 5~6 缓冲溶液的哌嗪之间的动力学特征<sup>[20]</sup>。这些研究中涉及的许多单体, 其反应基团与当前工业界广泛应用于界面聚合合成聚酰胺薄膜的单体相似, 对于青年研究人员了解

界面聚合研究思路与发展历史具有重要的参考价值。这一时期, MacRitchie 通过对癸二酰氯与己二胺界面聚合过程合成线型聚酰胺的研究, 为理解界面聚合的微观反应机理提供了宝贵的见解<sup>[21]</sup>。他明确提出, 聚合反应发生于界面处不同单体吸附所形成的混合单分子层中, 聚合物链垂直于界面方向生长, 随着厚度的增加, 堆砌的聚合物链有序度逐渐下降。

## 2 界面聚合合成薄层复合膜的发展历史

界面聚合技术最早实现商品化的实例是生产用于制备尼龙纤维的线型聚酰胺, 其在商品化分离膜材料制备的应用则始于 20 世纪 70 年代。事实上, Morgan 在其研究中提到, 界面聚合合成的聚合物薄膜可以截留染料但允许盐离子透过<sup>[22]</sup>, 美国中西部研究所的北极星分部 (North Star Division of Midwest Research Institute) 也在 1960s 后期研究了界面聚合法制备具有较低盐截留率的聚酰胺分离膜<sup>[23]</sup>。1977 年, Cadotte 等利用聚乙烯亚胺水溶液与间苯二甲酰氯正己烷溶液在聚砜多孔基底表面进行界面聚合, 并在 110 °C 下后处理, 合成的具有薄层复合结构的分离膜 (NS-100) 对海水中盐分的截留超过 99%<sup>[24]</sup>。1975 年, 他们报道了利用哌嗪和间苯二甲酰氯界面聚合所合成的聚酰胺分离膜具有 90%~96% 的盐截留<sup>[25]</sup>。随后, Cadotte 等将其中的间苯二甲酰氯更换为均苯三甲酰氯, 并发现该膜具有更高的通量, 其被命名为 NS-300<sup>[26]</sup>。直到 1978 年, 他们进一步开发了图 3 所示以间苯二胺和均苯三甲酰氯为单体的界面聚合体系, 由此合成的聚酰胺薄层复合分离膜被命名为 FT-30<sup>[27,28]</sup>, 从而奠定了目前商品化反渗透膜材料的基础。由此可见, 在整体技术发展历程上, 虽然反渗透膜概念的提出与实际应用早于纳滤膜, 但从界面聚合研究的角度来看, 被广泛用于纳滤膜合成的哌嗪/均苯三甲酰氯界面聚合体系

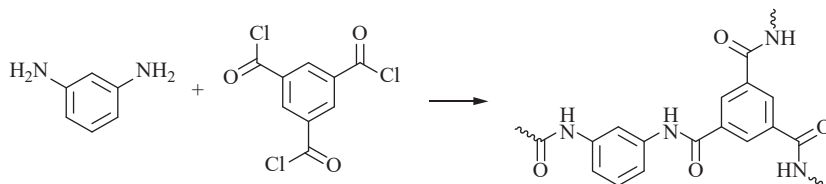


图 3 间苯二胺和均苯三甲酰氯之间的反应

Figure 3 Reaction between *m*-phenylenediamine and trimesoyl chloride

(1977年)的研究早于反渗透膜合成所常采用间苯二胺/均苯三甲酰氯体系(1978年)。

尽管界面聚合技术早已应用于商品化反渗透膜的制备,然而,对于其聚合机理的深入研究却相对滞后。这与微观尺度下研究手段的匮乏不无关系。2003年, Freger 等对聚酰胺薄膜厚度方向的微观结构进行深入分析,揭示了聚合物密度与电荷在薄膜厚度方向上的非均匀分布现象<sup>[29]</sup>。这一发现为界面聚合过程中存在扩散受限过程提供了有力的实验证据。随后, Freger 于2005年发表于 *Langmuir* 的论文中,通过近50个公式详细阐述了界面聚合过程可能涉及的2~3个动力学阶段,即初生膜的形成阶段以及反应减慢/扩散限制阶段<sup>[30]</sup>。图4是 Freger 用来表达其理论精髓的简单示意,这一理论随后被学界广泛接受,成为界面聚合动力学的基础。

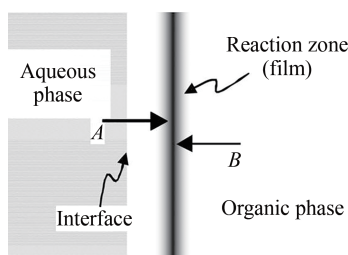


图4 Freger 提出的界面聚合机理示意图<sup>[30]</sup>(2005 ACS 版权许可)

**Figure 4** Interfacial polymerization mechanisms proposed by Freger (Reprinted with permission from Ref.[30]; Copyright 2025 American Chemistry Society)

值得一提的是,北京化工大学的 Song 于2005年发表在 *Journal of Membrane Science* 的论文中<sup>[31]</sup>,明确提出了聚酰胺薄膜形成过程中存在扩散与反应控制界面聚合的三阶段模型。在第一阶段中,溶在水相中的胺类单体扩散至有机相中与酰氯单体聚合,生成的聚酰胺在垂直界面方向上生长。随着聚合反应的进行,沉淀出的聚合物限制了后续反应的进行,导致反应速率常数的降低,反应进入第二阶段。在第二阶段中,酰氯基团通过交联反应快速消耗,直至反应常数进一步降低,反应进入第三阶段。第三阶段中出现“自限制”现象,聚酰胺膜内部残余的反应基团进一步发生交联反应而形成更为致密的交联结构,随着反应速率常数下降至零,成膜过程逐渐完成。Song 的这一研

究成果早于 Freger 的工作。然而,令人遗憾的是,这项具有里程碑意义的成果由于论文中复杂的公式和繁多的动力学曲线而未能获得应有的关注,随着时间的推移,它似乎逐渐被遗忘,鲜为人知。然而,我国学者对于界面聚合合成聚酰胺薄膜所做的理论贡献不应被忘记,尤其需要年轻学子去深入理解和加以推广。

### 3 研究现状与反思

界面聚合法合成聚酰胺的一大特点是其反应十分迅速。我们的理论模拟结果显示,该反应可在毫秒级别内完成;而在实验条件下,数秒内便可形成一片完整的聚酰胺薄膜<sup>[3]</sup>。

这一反应的第二大特点是涉及溶解、本体扩散、界面扩散、反应、分相等一系列热力学与动力学过程的联动与耦合(图5),反应最终发生在界面附近的纳米尺度空间中,形成的聚酰胺薄膜的本征厚度也通常在纳米级别。这两大特点显著限制了对于界面聚合过程的精准调控和聚酰胺分离膜构效关系的深度解析。另一方面,上述热力学与动力学过程也为界面聚合反应体系的选择提供了基本准则。例如,反应的两相不仅需要确保界面的形成,还应具备对反应单体的正交溶解性。同时,单体在两相中的分配系数是影响单体扩散及反应位置的关键因素。除了具备反应活性外,界面聚合单体还需考虑反应的化学平衡,并满足聚合产物与两相溶剂不可混溶的要求。在过去的十余年里,界面聚合始终是膜科学与技术的研究热点与重点。对于界面聚合过程的解析与精准调控一直是本领域研究者们孜孜追求的目标,并取得了许多重要的研究进展。

“中间层(interlayer)”这一概念的引入对本领域产生了重要的影响。2015年, Gu 与 Lee 等在层层组装合成间苯二胺/三甲苯酰氯聚酰胺薄层复合膜的过程中,首次在聚丙烯腈超滤基膜上引入界面聚合的聚哌嗪酰胺、交联聚乙烯亚胺以及静电组装的聚乙烯亚胺/聚丙烯酸中间层,来调控后继的间苯二胺与三甲苯酰氯的层层自组装,这是该概念首次在聚酰胺分离膜相关文献中出现<sup>[32]</sup>。然而, Gu 等研究中的间苯二胺/三甲苯酰氯聚酰胺合成过程并非通过经典的界面聚合来实现。同年, Livingston 课题组在 *Science* 上发表的论文中

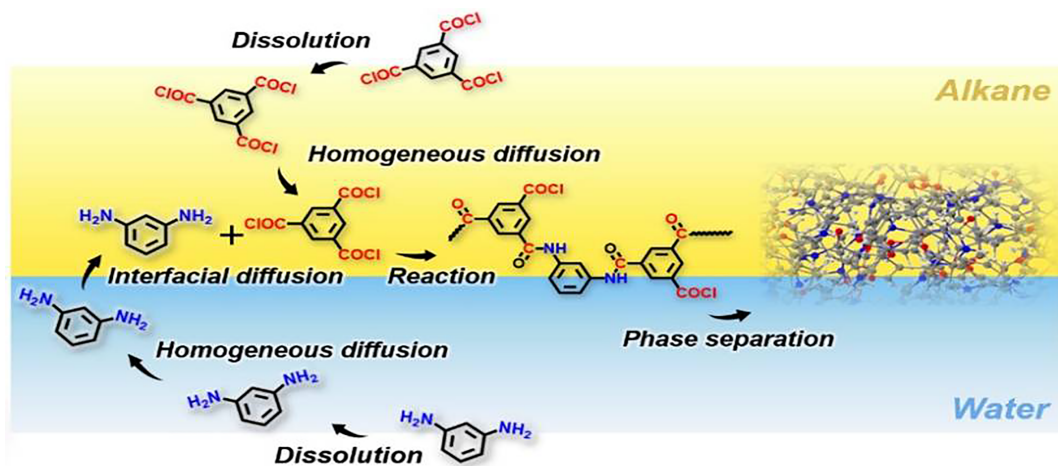


图5 界面聚合涉及溶解、本体扩散、界面扩散、反应、分相等一系列热力学与动力学过程<sup>[3]</sup>(2024 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Interfacial polymerization involves a series of thermodynamic and kinetic processes including dissolution, bulk diffusion, interfacial diffusion, reaction, phased separation (Reprinted with permission from Ref.[3]; Copyright 2024 Elsevier)

提出,通过在基底表面引入氢氧化镉纳米线牺牲层来调控界面聚合过程<sup>[12]</sup>。在聚合完成后,这一牺牲层被溶解并去除。2016年,我们课题组首次将“中间层”概念应用于界面聚合,利用碳纳米管中间层实现了对聚酰胺界面聚合过程的有效调控<sup>[33]</sup>。此后,不同维度的纳米材料被逐步引入界面聚合过程中,作为中间层使用<sup>[34-38]</sup>。中间层的引入能够带来以下优点:(1)界面聚合可以在微滤基底上进行,从而有效提高了膜的渗透通量<sup>[33,35]</sup>;(2)中间层能够形成较为平整、均匀的表面,有利于防止所合成聚酰胺纳米薄膜缺陷的形成;(3)中间层的引入能够调控单体扩散,尽管目前还缺乏直接的证据<sup>[11]</sup>;(4)中间层扩展了界面聚合中单体浓度的操作窗口,尤其在低浓度区间;(5)当所合成的聚酰胺分离层较薄时,中间层的荷电性能够影响表面电荷,从而调控薄层复合膜的荷电性<sup>[38]</sup>;(6)基于上述特点,引入中间层后,聚酰胺薄层复合分离膜的通量与截留通常均高于传统界面聚合所制备的产品。然而,中间层的引入在实际应用中仍面临许多挑战。例如,它使界面聚合工艺变得更加复杂,同时也可能影响聚酰胺分离层与多孔基底之间的结合强度。此外,“中间层”概念的提出引发了人们对界面聚合多孔基底更深入的思考。传统的界面聚合通常采用超滤膜作为基底,以确保聚合过程中获得无缺陷的聚酰胺薄膜,并在分离过程中提供足够的力学支撑。然而,随着材料表面工程研究的不断深入,研究者们不仅将多孔基底拓展至微滤膜,还发现了基底性质(如

表面浸润性)及其与反应单体的相互作用对界面聚合的潜在影响。然而,这类研究目前仍局限于现象描述层面,尚缺乏足够的实验数据支撑。调控单体扩散则是近年来界面聚合研究的重点之一<sup>[39]</sup>。通过减缓单体的本体扩散,可以降低界面聚合速率,延长反应时间,增强反应的可控性,进而实现聚酰胺薄膜厚度的有效降低;另一方面,促进单体在两相界面的扩散则有助于聚酰胺初生薄膜的快速形成,限制膜厚的进一步增长,获得薄且致密的聚酰胺薄膜结构。前者可以通过提高体系的黏度等方式实现,而后者则可以通过改变界面体系、添加表面活性物质等方式进行。值得注意的是,尽管这些调控策略在实验中取得了良好效果,但其相关机理仍处在假设阶段,不同研究结果间甚至出现了机理解释上的矛盾。此外,简单的调控方法往往会同时影响本体扩散与界面扩散,从而使界面聚合过程更为复杂。对于扩散过程的去耦研究以及发展更为精准的实验与模拟技术是解决上述问题的关键方向。值得注意的是,机器学习为揭示界面聚合反应参数与膜分离性能的联系提供了全新的工具<sup>[40]</sup>。鉴于机器学习依赖于大量的数据进行训练,过去几十年丰富的文献积累似乎可以提供坚实的实验基础。然而,由于不同实验室开展界面聚合研究缺乏统一的实施标准,操作细节的微小差异就可能导致结果的偏差甚至矛盾,从而影响文献数据的可靠性。因此,如何获取大量标准化且可靠的数据对推动相关技术发展至关重要。

聚酰胺薄膜复杂且独特的表面拓扑结构是其近年来备受关注的另一个重要问题。自Zhang课题组2018年在*Science*上报道了一种被作者视为“图灵结构”的聚酰胺薄膜以来<sup>[41]</sup>,许多研究围绕如何构建具有3D拓扑结构的聚酰胺薄膜以提升过滤面积而展开。这些研究既涵盖了通过调控反应体系来影响表面图案的形成,也有通过先引入模板后再去除的方式构建空腔。由于图案形成过程涉及复杂的化学反应、相分离以及微观尺度的物质与能量传递,目前尚缺乏全面而精确的理论框架来解释其内在的机制,这无疑在未来科研探索的重要方向。

此外,界面聚合还面临着众多未解之谜与值得深思之处。其中一个关键问题是:是否需要一味追求极致超薄的聚酰胺薄膜?Culp等的最新研究成果表明,膜厚的非均匀性和密度的变化反而可能有助于提升水通量<sup>[42,43]</sup>,这引发了关于薄而致密与厚而疏松结构在实际应用中优劣比较的讨论。另一方面,尽管纳米材料的引入为界面聚合过程增添了新的活力,催生了“薄层纳米复合膜”的概念<sup>[7]</sup>,但McCutcheon与Mauter等指出<sup>[44]</sup>,这些新材料并未显著推动工业应用的变革,聚酰胺仍牢牢占据着薄层复合膜材料的主导地位。纳米新材料的引入不仅增加了成本且使工艺流程复杂化,还带来了潜在的环境风险以及对分离膜材料长期性能稳定性的未知影响。因此,研究重心应回归至聚酰胺界面聚合的基本过程,探索简单而高效的策略来优化膜结构,这对于推动我国聚酰胺薄层复合分离膜的高品质化进程具有更为现实且深远的意义,值得科研界持续投入更多资源进行深入探索。

## 参考文献

- 1 Morgan, P. W.; Kwolek, S. L. Interfacial polycondensation. II. Fundamentals of polymer formation at liquid interfaces. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1996**, 34(4), 531–559.
- 2 Zhang, F.; Fan, J. B.; Wang, S. T. Interfacial polymerization: from chemistry to functional materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(49), 21840–21856.
- 3 Liu, C.; Zhu, C. Y.; Zhang, C.; Yang, H. C.; Xu, Z. K. Thermodynamic and kinetic understanding for managing the controllability of interfacial polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, **2024**, 152, 101815.
- 4 Guo, B. B.; Zhu, C. Y.; Xu, Z. K. Surface and interface engineering for advanced nanofiltration membranes. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(2), 124–137.
- 5 Xin, J. H.; Fan, H. Y.; Guo, B. B.; Yang, H. C.; Zhu, C. Y.; Zhang, C.; Xu, Z. K. Interfacial polymerization at unconventional interfaces: an emerging strategy to tailor thin-film composite membranes. *Chem. Commun.*, **2023**, 59(89), 13258–13271.
- 6 Shenvi, S. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F. A review on RO membrane technology: developments and challenges. *Desalination*, **2015**, 368, 10–26.
- 7 Lau, W. J.; Gray, S.; Matsuura, T.; Emadzadeh, D.; Chen, J. P.; Ismail, A. F. A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches. *Water Res.*, **2015**, 80, 306–324.
- 8 Raaijmakers, M. J. T.; Benes, N. E. Current trends in interfacial polymerization chemistry. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 63, 86–142.
- 9 Freger, V.; Ramon, G. Z. Polyamide desalination membranes: formation, structure, and properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 122, 101451.
- 10 Zhang, X. Y.; Zhang, H. H.; Wang, L.; Wang, J.; Wang, X. D.; Hao, J. J. Probing the construction mechanism of polyamide membranes regulated by interfacial polymerization from the novel micro- and macro-perspectives: a review. *Desalination*, **2024**, 578, 117422.
- 11 Sarkar, P.; Wu, C. Y.; Yang, Z.; Tang, C. Y. Empowering ultrathin polyamide membranes at the water-energy nexus: Strategies, limitations, and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, 53(9), 4374–4399.
- 12 Karan, S.; Jiang, Z. W.; Livingston, A. G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation. *Science*, **2015**, 348(6241), 1347–1351.
- 13 Einhorn, A. Ueber die carbonate der dioxybenzole. *Justus Liebig's Ann. Der Chem.*, **1898**, 300(2), 135–155.
- 14 Schnell, H. Polycarbonate, eine gruppe neuartiger thermoplastischer kunststoffe. Herstellung und eigenschaften aromatischer polyester der kohlen säure. *Angew. Chem.*, **1956**, 68(20), 633–640.
- 15 Conix, A. Thermoplastic polyesters from bisphenols. *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51(2), 147–150.
- 16 Morgan, P. W.; Kwolek, S. L. The nylon rope trick: demonstration of condensation polymerization. *J. Chem. Ed.*, **1959**, 36(4), 182.
- 17 Magat, E.; Strachan, D. Formation of films and filament

- directly from polymer intermediates. United States patent, US 2, 708, 617, **1955**.
- 18 Beaman, R. G.; Morgan, P. W.; Koller, C. R.; Wittbecker, E. L.; Magat, E. E. Interfacial polycondensation. III. Polyamides. *J. Polym. Sci.*, **1959**, 40(137), 329–336.
- 19 Koziar, S. Studies in interfacial polymerization. Doctoral Dissertation, New York: Polytechnic Institute of Brooklyn, **1962**.
- 20 Crawford, P. J. Kinetic studies of an interfacial polycondensation reaction. Doctoral Dissertation, Canberra: The Australian National University, **1966**.
- 21 MacRitchie, F. Mechanism of interfacial polymerization. *Trans. Faraday Soc.*, **1969**, 65, 2503–2507.
- 22 Morgan, P. W. *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*. New York: Interscience Publishers, **1965**.
- 23 Cadotte, J. E. Evolution of composite reverse osmosis membranes. In: *Materials Science of Synthetic Membranes*. Washington, D.C.: American Chemical Society, **1985**. 273–294.
- 24 Rozelle, L. T.; Cadotte, J. E.; Cobian, K. E.; Kopp, C. V. Nonpolysaccharide membranes for reverse osmosis: NS-100 membranes for reverse osmosis and synthetic membranes. In: *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*. Ottawa: National Research Council Canada, **1977**. 249.
- 25 Cadotte, J.E.; Cobian, K. E.; Forester, R. H.; Petersen, R. J. Continued evaluation of in situ-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes, NTIS Report No. PB 253193, **1976**.
- 26 Cadotte, J. E.; Steuck, M. J.; Petersen, R. J. Research on *in situ*-formed condensation polymers for reverse osmosis membranes, NTIS Report No. PB 288287, **1978**.
- 27 Cadotte, J. E.; Petersen, R. J.; Larson, R. E.; Erickson, E. E. A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane. *Desalination*, **1980**, 32, 25–31.
- 28 Cadotte, J. E. Interfacially synthesized reverse osmosis membrane. United States patent, US4,277,344, **1981**.
- 29 Freger, V. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization. *Langmuir*, **2003**, 19(11), 4791–4797.
- 30 Freger, V. Kinetics of film formation by interfacial polycondensation. *Langmuir*, **2005**, 21(5), 1884–1894.
- 31 Song, Y. J.; Sun, P.; Henry, L. L.; Sun, B. H. Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation *via* interfacial polymerization process. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 251(1-2), 67–79.
- 32 Gu, J. E.; Lee, J. S.; Park, S. H.; Kim, I. T.; Chan, E. P.; Kwon, Y. N.; Lee, J. H. Tailoring interlayer structure of molecular layer-by-layer assembled polyamide membranes for high separation performance. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 356, 659–667.
- 33 Wu, M. B.; Lv, Y.; Yang, H. C.; Liu, L. F.; Zhang, X.; Xu, Z. K. Thin film composite membranes combining carbon nanotube intermediate layer and microfiltration support for high nanofiltration performances. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 515, 238–244.
- 34 Zhang, X.; Lv, Y.; Yang, H. C.; Du, Y.; Xu, Z. K. Polyphenol coating as an interlayer for thin-film composite membranes with enhanced nanofiltration performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(47), 32512–32519.
- 35 Wang, J. J.; Yang, H. C.; Wu, M. B.; Zhang, X.; Xu, Z. K. Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5(31), 16289–16295.
- 36 Zhu, C. Y.; Zhang, X.; Xu, Z. K. Polyamide-based membranes consisting of nanocomposite interlayers for high performance nanofiltration. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(9), 49940.
- 37 Li, W. L.; Lin, W. T.; Zhu, C. Y.; Fu, P.; Zhou, D.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. High-performance thin film composite nanofiltration membranes with MoS<sub>2</sub> nanosheet interlayer. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 685, 121956.
- 38 Fang, Y.; Zhu, C. Y.; Han, X.; Ma, Z. Y.; Yang, H. C.; Zhang, C.; Liang, H. Q.; Yang, X.; Xu, Z. K. Tailoring polyamide nanofiltration membranes by switching charge of nanocellulose interlayers. *Langmuir*, **2024**, 40(34), 18233–18241.
- 39 Guo, B. B.; Liu, C.; Zhu, C. Y.; Xin, J. H.; Zhang, C.; Yang, H. C.; Xu, Z. K. Double charge flips of polyamide membrane by ionic liquid-decoupled bulk and interfacial diffusion for on-demand nanofiltration. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 2282.
- 40 Deng, H.; Luo, Z. Y.; Imbrogno, J.; Swenson, T. M.; Jiang, Z. Y.; Wang, X. N.; Zhang, S. Machine learning guided polyamide membrane with exceptional solute-solute selectivity and permeance. *Environ. Sci. Technol.*, **2023**, 57(46), 17841–17850.
- 41 Tan, Z.; Chen, S. F.; Peng, X. S.; Zhang, L.; Gao, C. J. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification. *Science*, **2018**, 360(6388), 518–521.

- 
- 42 Culp, T. E.; Khara, B.; Brickey, K. P.; Geitner, M.; Zimudzi, T. J.; Wilbur, J. D.; Jons, S. D.; Roy, A.; Paul, M.; Ganapathysubramanian, B.; Zydney, A. L.; Kumar, M.; Gomez, E. D. Nanoscale control of internal inhomogeneity enhances water transport in desalination membranes. *Science*, **2021**, 371(6524), 72–75.
- 43 Geise, G. M. Why polyamide reverse-osmosis membranes work so well. *Science*, **2021**, 371(6524), 31–32.
- 44 McCutcheon, J. R.; Mauter, M. S. Fixing the desalination membrane pipeline. *Science*, **2023**, 380(6642), 242–244.