

专题综述

耐氯全芳香聚酰胺反渗透复合膜： 研究进展与未来展望

谢清明¹, 盖庆春^{2*}

(1. 潍坊市知识产权保护中心, 潍坊 261105; 2. 福州大学 环境与安全工程学院, 福州 350108)

摘要: 全芳香聚酰胺反渗透复合膜(简称全芳香 PA 膜)因合成简便、分离效率高,被广泛用于水处理领域。为缓解微生物污染,通常投加含氯杀菌剂,导致水体中普遍存在游离氯。而全芳香 PA 膜受游离氯攻击易降解,降低其选择性与使用寿命。针对这一挑战,耐氯全芳香 PA 膜的开发成为近年来的研究热点,大量新型耐氯全芳香 PA 膜被报道。但基于全芳香 PA 膜氯化降解机理对其研究进展进行系统综述的文献很少。基于此,本文从全芳香 PA 膜氯化降解机理及耐氯机制出发,论述了近年来耐氯全芳香 PA 膜的设计策略及研究进展,总结了耐氯全芳香 PA 膜研究面临的主要挑战,提出了未来的研究方向,以期新型高性能耐氯全芳香 PA 膜的持续发展提供参考和理论支撑。

关键词: 聚酰胺膜; 耐氯性能; 膜氯化; 膜技术; 膜污染

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0193-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.019

当前,全球淡水资源短缺及水环境污染问题日益加剧,已成为制约社会经济可持续发展的重要挑战。膜分离技术因工艺流程简单、能耗低、环境友好等优势,在水处理领域发挥着越来越重要的作用。全芳香聚酰胺反渗透复合膜(以下简称全芳香 PA 膜)由于制备工艺成熟、化学稳定性好、分离效率高等特点,已成为目前应用最为广泛的反渗透膜材料之一^[1]。常用的全芳香 PA 膜通常以间苯二胺(MPD)与均苯三甲酰氯(TMC)为单体,通过界面聚合反应制备,其结构主要由致密的全芳香 PA 分离层与疏松的聚砜/聚醚砜多孔支撑层复合而成^[2-3],其结构示意图如图 1 所示。

在水处理过程中,为抑制微生物滋生并减缓膜污染,通常采用含氯消毒剂进行杀菌消毒,从而导致处理体系中不可避免地存在一定浓度的游离氯。然而,全芳香 PA 膜在含氯环境下易发生氯化降解反应,引起膜分离层结构破坏,进而导致截留性能下降并显著缩短膜的使用寿命^[4-5]。需要指出的是,PA 膜的氯化降解行为与其单体结构高度相关。与纳滤过程常用的半芳香族 PA 膜(其主链为叔酰胺键且无 Orton 重排机制,骨架相对稳定)不同,全芳香 PA 反渗透膜由于主干富含仲酰胺键且氮原子直连芳香环,极易遭受游离氯攻击而发生不可逆的主链断裂。因此,研发具有优异耐氯性能的全芳香 PA

收稿日期: 2025-10-13; 修改稿收到日期: 2026-03-30

基金项目: 福建省自然科学基金面上项目(2021J01629)

第一作者简介: 谢清明(1975-),女,山东青州人,高级工程师,硕士,主要从事水处理相关技术研究。* 通讯作者, E-mail: qcge2015@fzu.edu.cn

引用本文: 谢清明,盖庆春. 耐氯全芳香聚酰胺反渗透复合膜: 研究进展与未来展望[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 193-204.

Citation: Xie Q M, Ge Q C. Chlorine-resistant fully aromatic polyamide reverse osmosis composite membranes: research progress and future perspectives[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 193-204.

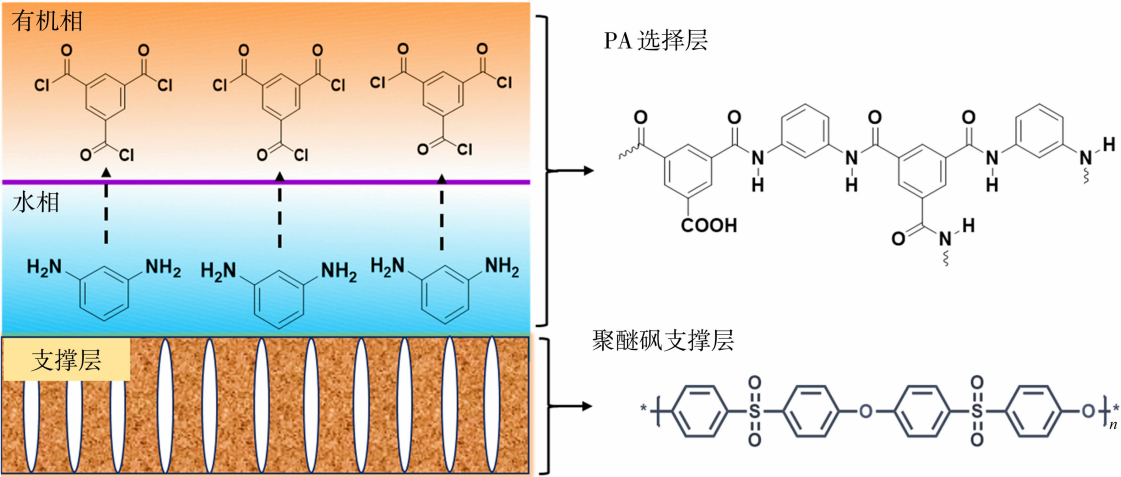


图 1 界面聚合反应制备全芳香 PA 膜

Fig. 1 Preparation of fully aromatic PA membrane by interfacial polymerization

膜已成为近年来膜分离领域的研究热点之一,并有大量相关研究成果发表。然而,现有研究多聚焦于膜改性方法或性能提升,而以全芳香 PA 膜氯化降解机理为核心、结合文献系统性综述耐氯全芳香 PA 膜研究进展的工作仍相对缺乏。基于此,本文围绕全芳香 PA 膜的氯化降解机理与耐氯作用机制,系统论述近年来耐氯全芳香 PA 膜的主要设计策略及研究发展,揭示当前研究中面临的挑战;同时,从膜改性方法、改性剂发展、单体分子结构设计以及新型耐氯膜材料构筑等多个层面,对该领域未来研究方向与发展趋势进行了展望,以期为新型耐氯全芳香 PA 膜的设计与发展提供参考和理论支撑。

1 全芳香 PA 膜氯化降解机理研究

围绕全芳香 PA 分离层开展结构调控与界面改

性,是构筑新型耐氯全芳香 PA 膜的核心研究方向之一,而系统揭示全芳香 PA 膜在含氯环境中的化学反应路径及结构演变规律,并在此基础上构建相应的耐氯机制,是实现高性能耐氯全芳香 PA 膜设计的前提。

1.1 全芳香 PA 膜的氯化机理

现有研究普遍认为,全芳香 PA 膜在游离氯作用下的化学降解主要涉及三种过程:酰胺键氯化、Orton 重排反应以及芳香环的直接氯化反应^[6-9],其典型反应路径如图 2 所示。

1) 酰胺键氯化

全芳香 PA 膜结构中羰基的吸电子效应削弱了相邻酰胺键中 N—H 的稳定性,使其成为游离氯优先攻击的活性位点^[10]。在含氯环境中,游离氯首先取代酰胺 N—H 上的 H,形成 N—Cl[图 2(a)]^[11]。

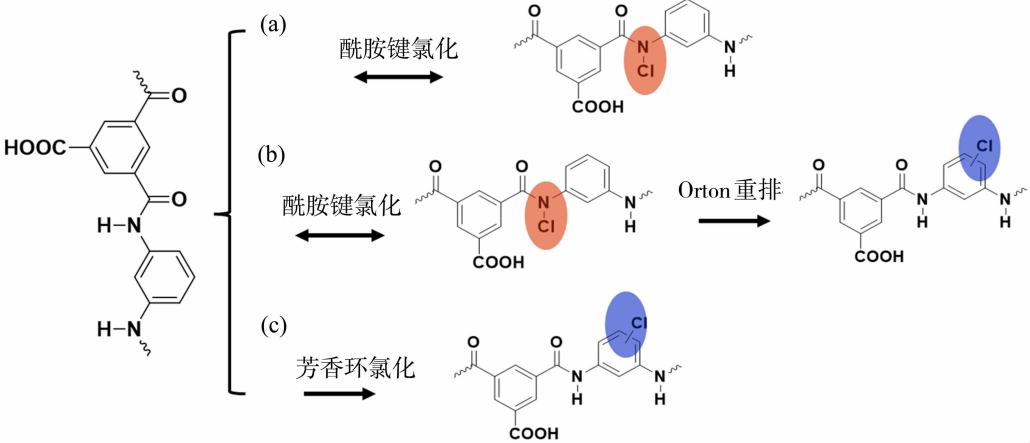


图 2 芳香 PA 膜的氯化机理

Fig. 2 Chlorination mechanism of aromatic PA membrane

该过程属于可逆反应,其反应平衡主要受游离氯浓度及体系条件的影响。

2) 酰胺键氯化-Orton 重排

在形成 N-Cl 结构后,受 N 原子电子诱导效应的影响,Cl 可进一步通过 Orton 重排转移到氨基侧的苯环上[图 2(b)]^[6]。该过程通常在酸性条件下发生,酰胺 N 原子易质子化,导致 N-Cl 共价键稳定性降低。随后,Cl⁻ 可亲核进攻酰胺 N 原子,生成高氧化性的 Cl₂ 分子,并在苯环上引发亲电取代反应^[5],最终实现氯原子从酰胺 N 向芳环的转移。

3) 芳环直接氯化

游离氯也可直接通过亲电取代与苯环发生反应,导致芳环直接氯化[图 2(c)]^[12]。研究显示,酰胺氮与苯环上的氯化产物比例在反应过程中随时间变化不明显^[13-15],表明全芳香 PA 膜氯化降解过程中存在芳环直接氯化的可能性。

总之,全芳香 PA 膜的氯化降解并非单一化学过程,而是包含由 N-H 键氯化、分子链构象变化及进一步氧化反应等一系列过程的协同作用。其中,N-Cl 的形成是初始且关键步骤,其可逆性决定了全芳香 PA 膜在氯环境中的“潜在风险积累”特征。因此,耐氯膜设计的核心并非简单降低初始氯化程度,而在于抑制可逆氯化过程的持续发生或将氯反应转移至苯环结构单元,这为后续耐氯改性策略的选择和评价提供了重要理论依据。

1.2 全芳香 PA 膜氯化反应的影响因素

全芳香 PA 膜与游离氯反应的程度可通过“氯化强度”这一关键指标进行量化和比较。氯化强度一般定义为在特定条件(如 pH、温度及游离氯浓度)下,全芳香 PA 膜盐截留率发生显著衰减时所对应的累积氯暴露剂量^[16]。该累积剂量通常以“mg·h/L”为单位,即游离氯质量浓度(mg/L)与暴露时间(h)的乘积。氯化强度值越高,表明膜材料在长期运行中对游离氯诱导的氯化降解具有更强的耐受力,从而能够维持更长的使用寿命和更稳定的分离性能。总体而言,全芳香 PA 膜的氯化强度主要受溶液 pH、游离氯浓度及反应时间等因素的影响。

1) 溶液 pH

由于游离氯在不同酸碱条件下存在形式不同,溶液 pH 被认为是影响全芳香 PA 膜氯化反应速率的决定性因素之一。如图 3 所示,在强酸性条件(pH=1)下,游离氯主要以 Cl₂ 形式存在,可直接与芳环发生亲电取代反应;当 2<pH<7 时,游离氯主

要以 HClO 形式存在,该物种优先与酰胺键上的 N-H 反应生成 N-Cl 中间体,随后通过可逆反应恢复为 N-H,或经 Orton 重排取代到苯环上^[17];当 pH≥8 时,游离氯主要以 ClO⁻ 形式存在,其反应活性较低,难以与全芳香 PA 膜发生有效反应。综上所述,酸性条件下全芳香 PA 膜更易发生氯化降解,而碱性条件下氯化反应显著减弱^[18]。

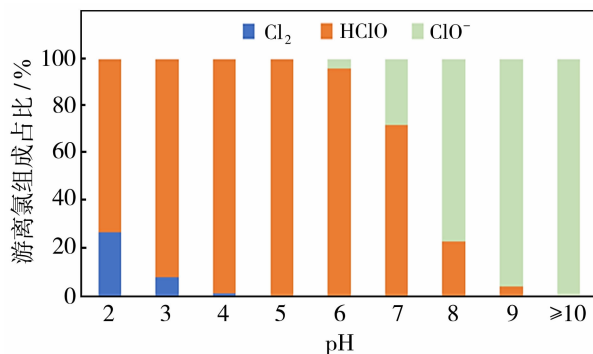


图3 游离氯在不同 pH 中的存在形式占比

Fig. 3 Percentage of free chlorine under different pH conditions

2) 游离氯浓度

除 pH 外,游离氯浓度也是影响全芳香 PA 膜氯化降解程度的重要因素。研究表明,随着游离氯浓度的升高,未参与氢键缔合的 C=O 键(1 680 cm⁻¹)的比例逐渐增加,而参加氢键作用的 C=O 键(1 660 cm⁻¹)比例相应降低^[19]。在相同 pH 条件下,较高的游离氯浓度显著提高全芳香 PA 被攻击的几率,加剧氢键结构的破坏,从而加快膜性能的衰减速率。

3) 接触时间

膜在游离氯环境中的暴露时间越长,其水处理性能下降越显著。研究表明,游离氯与全芳香 PA 的反应速率在初始阶段最高,随后逐渐降低。与此相对应,短时间内的低浓度氯暴露对全芳香 PA 结构造成更为严重的破坏,其影响程度超过在长时间低浓度氯化所产生的累积效应^[2]。

4) 其它因素

除溶液 pH、游离氯浓度与暴露时间外,反应温度、操作压力及水体中共存离子组分等因素也会影响全芳香 PA 膜的氯化行为。在加压运行条件下,游离氯在对流作用下更易穿透全芳香 PA 层,从而加速膜结构破坏与性能衰减。此外,某些金属离子或紫外线辐射可催化次氯酸盐发生分解反应(2NaOCl→2NaCl+O₂),从而降低溶液中游离氯

的浓度,在一定程度上减缓膜的氯化速率^[20]。尽管该分解反应在常温下反应速率较低,但温度升高通常会同时加速膜氯化反应,而金属离子浓度与紫外辐射强度的变化也会影响游离氯的含量,进一步影响全芳香 PA 膜氧化及氯化过程^[21-22]。

1.3 氯化对聚酰胺反渗透膜的结构与性能的影响

当全芳香 PA 膜 N-H 被氯化为 N-Cl 后,内部由酰胺键构建的分子间氢键被破坏,交联度降低(图 4)。随着氢键作用减弱,全芳香 PA 分离层由规整结晶态转变为无定型态,导致膜致密性降低,结构变得疏松;同时,H 被 Cl 取代,使得膜亲水性降低,进而降低膜的水通量、截留率以及使用寿命^[23]。

1.4 基于聚酰胺氯化反应机理的耐氯膜设计原则

聚酰胺在含氯环境中的氯化降解机理表明,HOCl/Cl₂ 等活性氯物种对酰胺键中 N—H 结构及苯环的攻击是导致膜性能下降的根本原因。基于此,当前全芳香 PA 膜研究主要方向是围绕“增强膜

材料抗氯性能”这一目标展开。新型耐氯全芳香 PA 膜在提高材料稳定性的同时,更针对氯化反应路径在不同阶段进行有效干预。相关研究通过设计新型耐氯单体用于界面聚合、在聚酰胺网络中引入耐氯材料、或对膜表面进行化学修饰等策略,从而实现膜耐氯性能的提升。

2 耐氯全芳香 PA 膜的发展

基于全芳香 PA 膜的氯化降解机理,近年来耐氯全芳香 PA 膜的研究主要聚焦于单体组成的改变或传统全芳香 PA 膜改性两个方向^[22, 24-28]。

2.1 物理涂覆或掺杂制备耐氯全芳香 PA 膜

物理涂覆策略通过在全芳香 PA 膜表面构建一层功能性涂层,使其在含氯环境中发挥物理阻隔作用或通过化学反应消耗游离氯^[29],从而延缓全芳香 PA 层的氯化降解过程(图 5)。

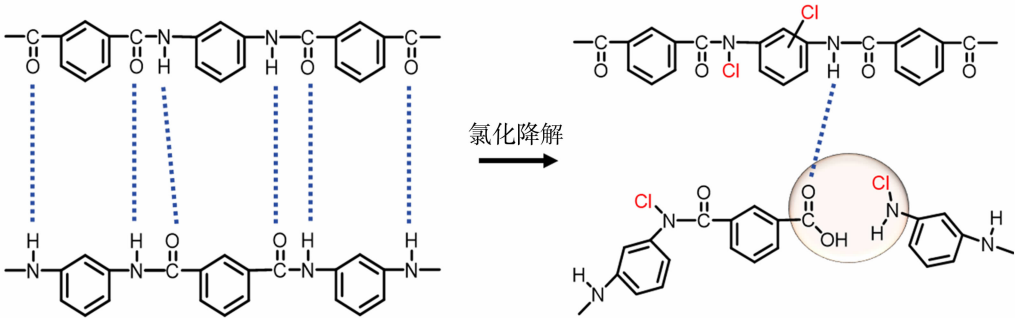


图 4 氯化后全芳香 PA 层结构的变化

Fig. 4 Structure changes of fully aromatic PA layer after chlorination

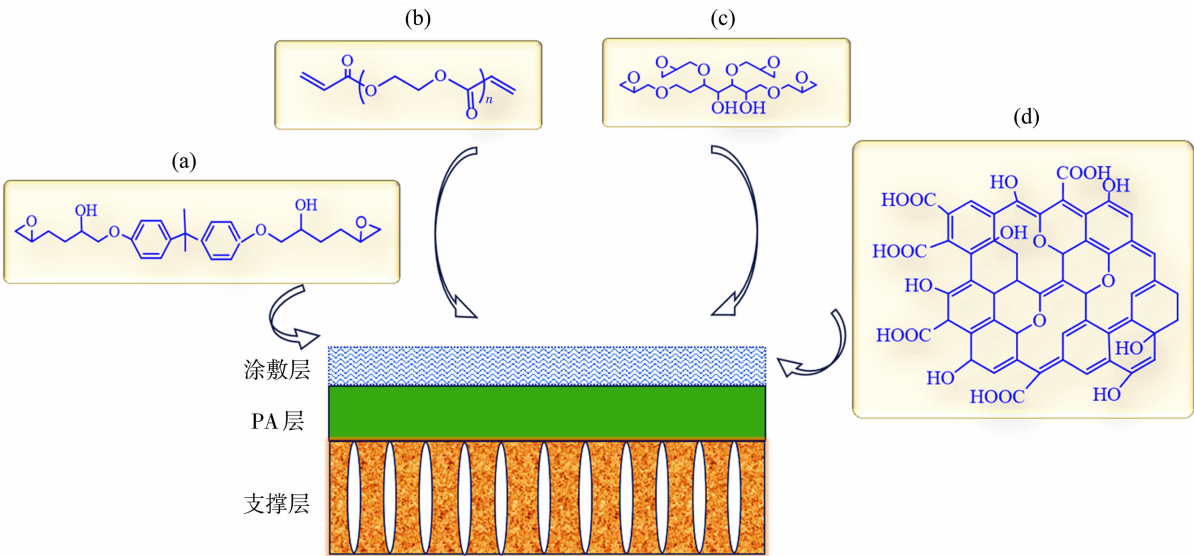


图 5 用于全芳香 PA 表面物理改性的材料

Fig. 5 Materials for physical modification of fully aromatic PA surface

2.1.1 涂覆阻隔层材料

阻隔层材料通常具有较高的化学惰性,可有效抑制游离氯向全芳香 PA 分离层的扩散,从而避免膜结构被破坏^[30-31]。环氧树脂 E-40 作为一种具有抗氧化性能的工业涂料被用于提升全芳香 PA 膜耐氯性。Li 等^[25]采用其对全芳香 PA 膜进行涂覆[图 5(a)],利用环氧基与全芳香 PA 层残余氨基发生反应,在膜表面构建环氧树脂层。所得膜在 175 mg · h/L 次氯酸盐溶液中仍能保持稳定分离性能。然而,由于环氧树脂疏水性较强,改性后膜的渗透性降低。Gholami 等^[32]利用聚乙烯醇二丙烯酸酯(PEGDA)改性全芳香 PA 膜[图 5(b)],同样显著提升了膜耐氯性,但由于 PEGDA 涂层的疏水性,膜水通量出现不同程度的下降。

针对阻隔层引入后膜通量下降的问题,Kwon 等^[33]引入山梨坦多乙缩醇醚(SPGE),并以 N,N,N'-三甲基氨丙胺(DMAP)作为桥联剂对膜表面进行改性[图 5(c)]。SPGE 含有大量对氧化剂稳定的醚键结构,同时具有氢键供体特性,不仅提高了膜的耐氯性,其与 H₂O 分子形成氢键也在一定程度上缓解了膜通量下降问题。但由于 DMAP 需与膜表面残留的酰氯基反应,其接枝效率受限,导致游离氯仍可能穿过改性层攻击全芳香 PA 主体结构。总体而言,上述有机涂覆材料虽可在一定程度上提升膜的耐氯性,但改性层致密性有限,在压力驱动条件下仍难以完全阻断游离氯的渗透。为此,Shin 等^[34]利用硅氧烷偶联剂[Si(OR)₄, R = 碳链]可水解生成 Si—OH 并进一步缩合形成亲水 Si—O—Si 交联网络结构的特点,将其接枝于膜表面,通过构建致密的无机交联覆盖层,实现对膜水处理性能与耐氯性的协同提升。然而,由于—OR 基团逐步水解后生成—OH 具有更强的吸电子效应,导致剩余—OR 基团反应活性降低,使 Si(OR)₄ 的水解与缩合过程难以同步进行,最终限制了 Si—O—Si 网络结构的致密程度,从而削弱了隔离层对全芳香 PA 分离层的防护效果。

2.1.2 涂覆牺牲层材料

另一类耐氯策略是将对游离氯反应活性更高的材料引入全芳香 PA 膜表面,使其作为“牺牲层”优先与游离氯发生反应,从而降低游离氯对全芳香 PA 分离层的攻击。

通过在膜表面涂覆含酚羟基或羟基的功能化氧化石墨烯(GO)衍生物[图 5(d)],其层状结构一方

面可构建物理隔离屏障,另一方面其表面的羟基或酚羟基官能团可与游离氯反应,从而有效抑制全芳香 PA 层的氯化降解过程^[30-31, 35-38]。该方法可显著提升膜的耐氯性,但由于改性层厚度相对较大,膜的传质阻力明显增加,导致渗透性能下降。

2.1.3 掺杂氢键交联材料

如图 2 和图 4 所示,当全芳香 PA 膜发生 N—H 键氯化后,原有酰胺链间的氢键被破坏,聚合物链间距变大,导致膜结构疏松和截留率降低。因此,将能够与酰胺基团形成稳定氢键的材料掺杂到全芳香 PA 层,被认为是一种有效提升膜耐氯性的策略。碳纳米管类材料掺杂到全芳香 PA 层后,可通过其表面功能基团与全芳香 PA 层形成氢键作用,从而提高膜的刚性,使膜被游离氯攻击后仍能维持原有结构和分离性能^[39-40]。此外,CDs@ZIF-8 纳米颗粒^[41]、氢氧化铝纳米球^[42]以及功能化二氧化硅纳米材料^[43]同样被证明可通过与全芳香 PA 形成氢键,显著提升膜的抗氯性,同时在一定程度上改善膜的水处理效率和抗污染性能。然而,该类材料通常合成路线复杂,成本较高,且掺杂相在长期运行过程中的稳定性差,制约了其工程应用前景。

综上所述,表面涂覆与掺杂改性策略在提升全芳香 PA 膜耐氯性方面已取得显著进展,但仍存在以下挑战:1) 膜通量衰减问题:涂覆或掺杂层通常增加膜传质阻力,导致渗透性下降;2) 长期稳定性不足:改性层与全芳香 PA 基体之间的界面结合力相对较弱,在长期运行中可能发生脱落,从而影响膜的耐久性^[44-45]。

2.2 化学改性制备耐氯全芳香 PA 膜

2.2.1 全芳香 PA 层表面化学改性

相较于物理改性策略,化学改性能在分子水平上实现对全芳香 PA 网络结构和反应活性的精准调控,因此已逐渐成为制备耐氯全芳香 PA 膜的主流方法。全芳香 PA 膜表面的富含酰氯、酰胺等活性基团,可作为反应位点,通过化学反应将功能材料接枝到膜表面,从而实现耐氯性能的持久提升。目前较为典型的策略是引入对游离氯反应活性更高的官能团,使其在含氯环境中优先发生反应,从而消耗活性氯并保护全芳香 PA 主链结构。新制备的全芳香 PA 膜表面通常有残留的酰氯基团,可通过酰胺化反应引入含胺/亚胺结构的改性剂(图 6)。Lu 等^[46]利用对氨基二苯胺(*p*-ADA)与酰氯的反应,将其接枝到全芳香 PA 表面,其活泼的胺基优先与游

离氯反应,从而有效抑制全芳香 PA 层的降解[图 6(a)]。Wang 等^[47]则引入 2-氨基乙磺酰胺,其分子中强吸电子的 $O=S=O$ 基团可活化邻位 $-NH_2$, 使其对游离氯的反应性显著提升,所得膜在高氯化强度条件下仍能保持稳定的分离性能[图 6(b)]。Zhang 等^[48]报道的磺胺噻唑(ST)改性膜,同样通过活化 $N-H$ 位点实现耐氯性能提升[图 6(c)]。此外,嵇华忠等^[5]通过接枝 2,4,6-三氨基嘧啶(TAPI),利用其牺牲性 $N-H$ 基团优先消耗游离氯,并通过三嗪环与酰胺键的共轭效应进一步增强

全芳香 PA 结构的稳定性[图 6(d)]。上述胺/亚胺类接枝策略,通过“牺牲性氨基”机制显著提升了膜的稳定性,但由于 $N-H \leftrightarrow N-Cl$ 反应具有可逆性,其长期保护效果仍受到一定限制^[49]。

为克服上述不足,Meng 等^[50]开发了兼具胺基和芳香共轭结构的磺酸盐双功能材料[图 6(e)]。其中,芳香环提供的电子离域效应有助于稳定氯化中间体,使膜可承受高达 $8\,000\text{ mg} \cdot \text{h/L}$ 的氯化强度。然而,芳香体系本身的疏水性易诱导 $\pi-\pi$ 堆积和疏水相互作用,从而加剧膜污染,最终导致水通量下降。

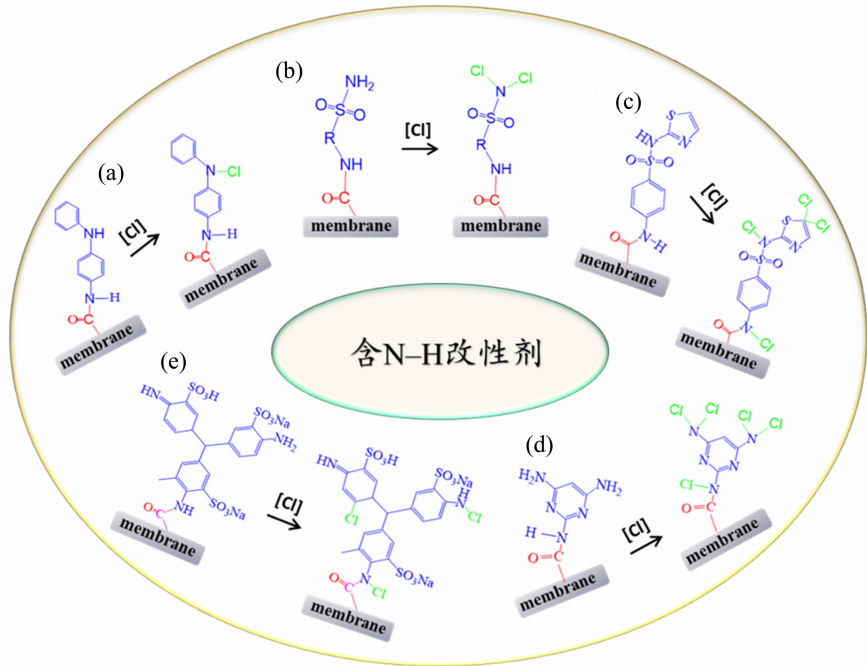


图 6 全芳香 PA 用于表面化学改性的胺/亚胺材料

Fig. 6 Amine/imine materials used for chemical modification of fully aromatic PA surface

为克服以上胺/亚胺类改性剂的局限,近年来研究者开始引入氧化敏感性材料进行膜表面化学改性,以提升膜的耐氯性,如图 7 所示。Zhang 等^[26]通过席夫碱反应,将水杨醛亚胺衍生物接枝到全芳香 PA 表面,利用其酚羟基的氧化反应消耗游离氯,使膜的耐氯性高达 $700\,000\text{ mg} \cdot \text{h/L}$ [图 7(a)]。然而,该方法对反应条件要求较为苛刻(高温、长反应时间、有机溶剂环境),易引发膜溶胀及膜缺陷。Yan 等^[51]则采用单宁酸进行表面改性,利用多酚羟基的氧化反应实现对全芳香 PA 膜的保护[图 7(b)]。但因单宁酸分子中的酯基在酸碱性条件下易水解,限制了膜在长期运行中的稳定性。

总之,全芳香 PA 层表面化学改性为耐氯全芳香 PA 膜的构建提供了分子层面的设计途径,相较

物理涂层法,在耐氯性和稳定性方面均表现出显著优势。但该类方法通常涉及有机溶剂、复杂的反应条件及多步处理,仍存在引发膜结构破坏及性能衰减的潜在风险,其工艺温和化与规模化可行性仍是未来亟需解决的关键问题。

2.2.2 全芳香 PA 层内部改性

尽管通过去除 $N-H$ 键或降低其与游离氯的反应活性,可在一定程度上抑制 N -氯化反应,但环氯化反应(芳环亲电取代)仍难以完全避免。当游离氯被固定在全芳香 PA 层的苯环上时,将对膜造成不可逆的结构破坏和性能衰退。因此,抑制环氯化反应成为构筑耐氯全芳香 PA 膜的关键。围绕全芳香 PA 层内部化学环境调控与界面聚合过程中结构保护机制,研究者开展了大量工作,主要包括以下三

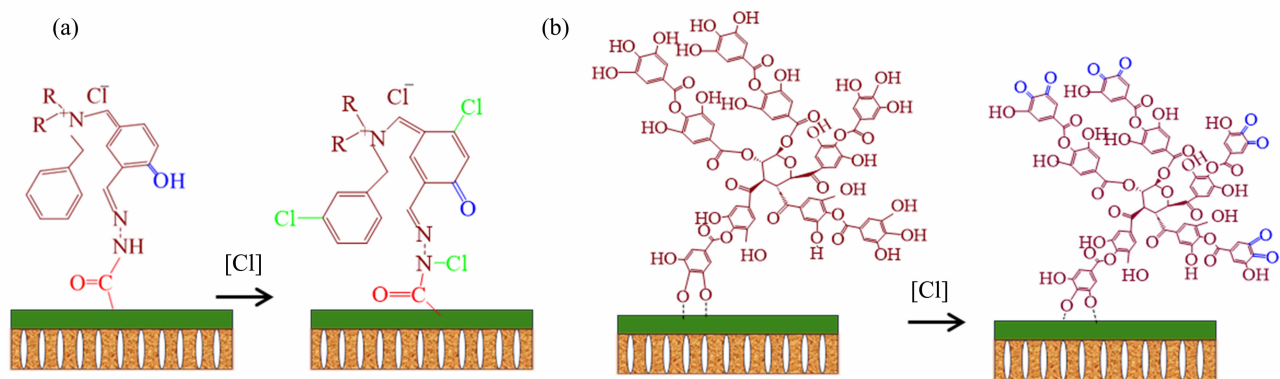


图7 全芳香 PA 用于表面化学改性的酚类材料

Fig. 7 Phenolic materials used for chemical modification of fully aromatic PA surface

方面:1) 位阻增强策略:在苯环上引入体积较大的取代基,通过空间位阻抑制游离氯对芳环的亲电取代;2) 本体掺杂改性策略:在界面聚合过程中引入具有抗氧化的功能组分,使其嵌入全芳香 PA 网络内部;3) 降低反应活性策略:选用反应活性较低、氯化位点更少的胺单体,从源头抑制芳香环的氯化反应(表 1)。

1) 位阻增强策略:董倩等^[2]用甲基间苯二胺(MMPD)替代传统 MPD,与 TMC 进行界面聚合,构筑了具有更大空间位阻的新型全芳香 PA 层,在 20 000 mg·h/L 的氯化条件下,该膜仍保持较高的截留性能(表 1a),验证了芳环取代基在分子尺度上对游离氯亲电进攻的有效抑制作用。同样地,La 等^[52]采用含六氟醇基团的芳香族二胺(HFA-AD)构筑全芳香 PA 膜,在 24 000 mg·h/L 的氯化强度下仍表现出稳定的分离性能(表 1b),进一步证明体积较大的取代基能够显著提升膜的耐氯性能。然而,大尺寸取代基往往会降低单体在界面聚合过程中的扩散速率和反应活性,易导致选择层交联度下降或形成局部结构缺陷,从而影响膜的长期运行稳定性^[53]。

2) 本体掺杂改性策略:该策略通过在界面聚合过程中直接引入具有耐氯功能的材料,如纳米颗粒或可优先消耗游离氯的有机组分,使其嵌入全芳香 PA 网络内部,从而增强选择层的抗氧化能力。Wang 等^[54]使用碳化钛纳米片($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)、杨碧野^[55]采用聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)纳米颗粒进行改性,均提高了膜的耐氯性(表 1c、1d)。然而,传统纳米材料分散性较差,易发生团聚并诱发空穴或局部缺陷,从而降低膜的选择性。为解决上述问题,

Chen 等^[56]引入羧基淀粉纳米颗粒(CSNPs),其表面羧基可调控界面聚合环境,且羟基可进一步与 TMC 的酰氯基发生酯化反应,从而有效改善纳米粒子的分散性并显著增强膜的耐氯性(表 1e)。总之,本体掺杂策略具有材料选择灵活、功能调控空间大的优势,但掺杂相的分散性及其与全芳香 PA 基体之间的界面相容性仍是制约该策略进一步发展的关键瓶颈。

3) 降低反应活性策略:该策略通过引入带有羧基、磺酸基、亚硝基或三氟甲基等吸电子基团的芳香二胺,代替传统 MPD 与 TMC 进行界面聚合,从而降低芳环的电子云密度并抑制氯化反应。Xue 等^[57]采用哌嗪(PIP)与 2,2'-双(1-羟基-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基)-4,4'-亚甲基二苯胺(HFA-MDA)的混合体系进行界面聚合(表 1f),所得膜表现出较高的耐氯性。其中,三氟甲基基团的强吸电子效应有效抑制了芳香环的氯化反应,但同时也降低了胺单体与 TMC 的反应活性,导致选择层交联度不足并引起分离性能下降。由此可见,通过降低单体反应活性虽可提升膜的耐氯性,但其致密性与分离精度会降低。

综上,全芳香 PA 膜内部改性策略从分子设计的角度出发,在源头提升聚酰胺本体的耐氯性,为表面改性提供了新思路。然而,位阻效应、掺杂相容性及单体反应活性之间的平衡仍是未来实现高选择性与高耐氯性同时兼顾所面临的关键科学挑战。

除抑制环氯化反应外,提升全芳香 PA 层网络的交联度也是增强膜耐氯性的常用方法。更高的交联密度通常可有效提升选择层的结构致密性,从而降低游离氯向膜内部渗透并削弱其对酰胺键的破

表 1 全芳香 PA 层内部的改性

Table 1 Internal modification of fully aromatic PA layer

序号	改性材料	改性策略	抗氯原理	耐氯强度/(mg·h·L ⁻¹)	存在问题	文献
a	MMPD	位阻机制	大结构官能团增加氯化反应位阻	20 000	单体反应活性低	[2]
b	HFA-AD	位阻机制	大结构官能团增加氯化反应位阻	24 000	单体反应活性低	[52]
c	Ti ₃ C ₂ T _x	本体掺杂	掺杂材料游离氯反应	10 000	改性工艺复杂	[54]
d	PEDOT	本体掺杂	掺杂材料游离氯反应	5 000	改性工艺复杂	[55]
e	CSNPs	本体掺杂	对游离氯惰性	24 000	改性工艺复杂	[56]
f	HFA-MDA	改变单体	降低芳环氯化活性	9 000	膜交联度低,选择性差	[57]

坏。Kim 等^[58]通过含多羟基的交联单体与全芳香 PA 链交联,在提升膜耐氯性的同时,利用羟基增加了膜亲水性和透水性。戊二醛(GA)作为典型交联剂,可通过与酰胺的 N—H 键发生席夫碱反应,将全芳香 PA 内部进一步交联,从而减少了 N-氯化位点并提高膜的交联度^[44]。然而,由于酰胺 N—H 键的亲核性较弱且空间位阻较大,与醛基反应活性低,使得交联效果并不显著^[59]。另一类策略是通过设计可二次反应的全芳香 PA 前驱体实现深度交联。例如,将 1,2,4,5-苯四羧基氯代替 TMC 与 MPD 聚合,可在全芳香 PA 层中引入大量羧基,随后通过羧基活化并与乙二胺(EDA)反应,实现二次交联,可有效增加选择层的致密性,提高膜的截留率和抗氯性能^[60]。但新形成的酰胺基团仍可能受到游离氯攻击,导致酰胺键断裂及交联结构被破坏,使得胺类交联剂对膜耐氯性能的提升有限。

3 现有耐氯膜面临的挑战及未来发展方向

综合上述研究进展可以看出,现有耐氯全芳香 PA 膜在材料设计、制备工艺及工程应用方面的不同改性策略各具优势,但仍面临多重挑战。物理涂覆法工艺简便、操作灵活,但改性层主要依赖物理作用附着于膜表面,界面结合力有限,且易增加传质阻力,长期运行稳定性较差。化学改性可在分子层面提升膜的耐氯性能,是目前研究最为深入的策略之一。然而,现有全芳香 PA 膜的化学改性主要依赖酰胺化反应、席夫碱反应或迈克尔加成等途径。酰胺化反应条件温和,反应快速,但全芳香 PA 膜表面残余酰氯活性位点数量有限,导致改性效率和接枝密度受限;席夫碱反应虽可有效引入与游离氯反应的功能基团,但通常需在有机溶剂中和较高温度条件下进行,易引发膜溶胀及结构缺陷;迈克尔加成反应可实现多样化功能基团的引入,但同样需要较高

的反应温度和较长的反应时间,不利于工艺放大和规模化制备。相比之下,全芳香 PA 层内部结构改性可从聚酰胺形成源头提升其耐氯性,但常导致膜分离性能与力学性能受限。因此,如何在提升耐氯性的同时,实现膜通量、选择性与结构稳定性的协同优化,仍是耐氯膜研究中亟待解决的关键问题。

针对上述挑战,未来耐氯全芳香 PA 膜的研究可从以下几个方面展开:

1) 改性方法的创新:化学改性仍是构建耐氯全芳香 PA 膜最具潜力的技术路径之一^[9,61]。全芳香 PA 膜表面残留的酰氯活性基团为后续改性提供了重要反应位点:一方面,酰氯基团可在常温条件下与氨基或羟基反应,实现高效接枝;另一方面,酰氯在水环境中易水解为羧基,可进一步通过配位反应或中和反应引入功能组分,从而提升膜的耐氯性。这类反应通常条件温和、操作简便、有望在保持膜结构完整性的同时,实现更高效和可控的表面化学改性。

2) 高效改性剂的设计:改性剂的反应活性、亲水性及结构稳定性等直接决定全芳香 PA 膜的分离性能和耐氯性。作为牺牲剂,其与游离氯的反应活性须高于全芳香 PA 层,以避免全芳香 PA 优先被氯化,导致牺牲剂失去保护作用。同时,牺牲剂的功能基团应通过不可逆反应永久消耗游离氯。目前,部分牺牲剂仅依赖 N-氯化反应,该反应具有可逆性,可能导致氯的再次释放并对全芳香 PA 层造成“二次攻击”^[62],从而削弱长期保护效果。未来研究应重点开发与游离氯发生不可逆反应的牺牲剂,例如含不饱和碳链或磺醚基团等的功能材料,利用这类材料对膜进行功能化改性,有望实现对氯的永久固定。此外,耐氯性的提升不应以牺牲膜分离性能为代价,高亲水性改性剂在增强膜耐氯性的同时维持甚至提升其水通量,更具应用潜力。同时,改性剂及其构建的改性层须具备长期结构稳定性,方能满足持续运行的需求^[63];特别是改性剂在复杂水质和

动态运行条件下的化学稳定性与结构完整性,其耐氯性能应在含多种无机阴离子、有机物及反复氯化-去氯循环的复杂环境条件下进行系统评估,以验证其工程适用性。

3) 胺单体的分子结构设计:除通过改性增加膜表面的氯化反应位点外,从全芳香 PA 合成源头降低其对氯的反应活性也是一种有效策略。采用不与游离氯反应的商品化胺单体,或者设计新型胺单体(如引入带吸电子基团的胺以减少 N—H 键数量),可从根本上降低全芳香 PA 层的氯化敏感性,是提升聚酰胺反渗透膜耐氯性能的重要途径之一。然而,该策略常削弱链间氢键作用,导致膜的交联度和力学强度下降。因此,有必要引入既不参与氯化反应又能形成氢键的功能基团(如羟基、羧基),以实现耐氯性与结构稳定性的平衡^[64]。此外,通过无氢键机制实现对全芳香 PA 层的进一步交联,也被认为有助于增强膜的机械强度及耐氯性,但交联剂的结构特性与反应方式需精确调控,以避免过度交联引起膜分离性能衰减。

4) 新型耐氯材料的开发:全芳香 PA 分离层的固有化学结构决定了其对氯的敏感性,因此,探索全新的耐氯膜材料是实现突破的重要方向。随着人工智能和计算化学的发展,将机器学习、分子模拟与实验研究相结合,可用于预测分子结构与耐氯性能之间的构效关系,从而指导新型耐氯材料的设计。数据驱动与实验验证相结合的研究模式,有望加速耐氯膜材料从实验室研究向工程应用的转化。

需要指出的是,在实际水处理过程中,水体中共存的溴离子、过渡金属离子及天然有机物等可能与改性层发生竞争反应或诱导副反应,削弱其对游离氯的屏蔽作用,使部分在模拟体系中表现优异的改性策略在复杂工况下面临耐氯效果衰减的风险。同时,不同应用场景下,全芳香 PA 膜对耐氯性能的需求存在显著差异。在市政供水及再生水回用领域,膜材料在较低活性氯浓度下长期稳定运行即可,重点关注连续氯暴露条件下膜性能的缓慢衰减;而在工业废水处理、化学清洗或消毒强化运行等场景中,膜材料则可能面临瞬时高氯浓度、复杂离子体系及强氧化环境,对耐氯性能和结构稳定性提出更为严苛的要求。因此,耐氯全芳香 PA 膜的设计与评价不应局限于单一氯化条件,而需结合具体应用场景进行针对性分析。在明确使用水质特征、运行条件及消毒方式的前提下,针对性构建耐氯策略,以避免

实验室性能与实际工程应用之间的偏差。总体而言,耐氯全芳香 PA 膜的发展正处于“性能提升与可规模化制备之间的关键平衡阶段”。未来研究应聚焦于温和可控的改性反应、高效且不可逆的改性剂设计、兼具氯惰性与结构稳定性的胺单体开发,以及跨学科驱动的新型膜材料探索,从而实现耐氯性、分离性能与工程应用可行性的协同优化。

参考文献:

- [1] Saleem H, Zaidi S. Nanoparticles in reverse osmosis membranes for desalination: A state-of-the-art review [J]. *Desalination*, 2020, 475:114171.
- [2] 董倩. 高耐氯性聚酰胺反渗透膜的制备研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [3] 岳钰倩, 唐元晖, 李春玉, 等. 界面聚合法聚酰胺分离层形成过程的模拟研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(2):177-187.
- [4] 何璇. 反渗透膜氯化改性及分子模拟研究[D]. 天津: 天津大学, 2022.
- [5] 嵇华忠, 韩家凯, 钱璟俐, 等. 表面接枝 TAPI 改善聚酰胺纳滤膜的耐氯性能[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(2):87-94.
- [6] Kawaguchi T, Tamura H. Chlorine-resistant membrane for reverse osmosis. I. Correlation between chemical structures and chlorine resistance of polyamides [J]. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29:3359-3367.
- [7] Gohil J, Suresh A. Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies [J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 541:108-126.
- [8] Huang K, Reber K, Toomey M, *et al.* Reactivity of the polyamide membrane monomer with free chlorine: reaction kinetics, mechanisms, and the role of chloride [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(14):8167-8176.
- [9] Liu C, Wang W, Yang B, *et al.* Separation, anti-fouling, and chlorine resistance of the polyamide reverse osmosis membrane: From mechanisms to mitigation strategies [J]. *Water Res*, 2021, 195:116976.
- [10] Ingold C. Structure and mechanism in organic chemistry [M]. London: Interscience Publishers, 1953:604-610.
- [11] Avlonitis S, Hanbury W, Hodgkiess T. Chlorine degradation of aromatic polyamides [J]. *Desalination*, 1992, 85(3):321-334.
- [12] Glaser J, Zachariah M. A mechanistic study of halogen interaction with polyamide RO membranes [J]. *ACS Symp Ser*, 1985, 281:345-358.

- [13] Bieron J, Dinan F. Rearrangement and elimination of the amido group, the chemistry of amides[M]. New York: Wiley Interscience, 1970:263-266.
- [14] Orton K, Soper F, Williams G. The chlorination anilides. Part III. N-chlorination and C-chlorination as simultaneous side reactions[J]. J Chem Soc, 1928, 998-1005.
- [15] Glater J, Hong S, Elimelech M. The search for a chlorine-resistant reverse-osmosis membrane [J]. Desalination, 1994, 95(3):325-345.
- [16] Niu K, Huang X, Xiao Y, *et al.* Terminal conversion of polyamide membranes by homologous monomer vapors for chlorine-resistant desalination[J]. J Membr Sci, 2024, 709:123095.
- [17] Zhai X, Meng J, Li R, *et al.* Hypochlorite treatment on thin film composite RO membrane to improve boron removal performance[J]. Desalination, 2011, 274(1/2/3):136-143.
- [18] Kang G, Gao C, Chen W, *et al.* Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane[J]. J Membr Sci, 2007, 300(1): 165-171.
- [19] Ettori A, Gaudichet-Maurin E, Schrotter J, *et al.* Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite[J]. J Membr Sci, 2011, 375(1): 220-230.
- [20] Gu J, Jun B, Kwon Y. Effect of chlorination condition and permeability of chlorine species on the chlorination of a polyamide membrane[J]. Water Res, 2012, 46(16):5389-5400.
- [21] Gabelich J, Franklin C, Gerringer W, *et al.* Enhanced oxidation of polyamide membranes using monochloramine and ferrous iron[J]. J Membr Sci, 2005, 258(1/2):64-70.
- [22] Ling R, Shao J, Chen P, *et al.* Iron catalyzed degradation of an aromatic polyamide reverse osmosis membrane by free chlorine[J]. J Membr Sci, 2019, 577:205-211.
- [23] 邴绍所, 周 勇, 高从堦. 耐氧化芳香 PA 膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(2):115-121.
- [24] 柳 圳, 赵 颂, 王 志, 等. 反渗透膜耐氯及氯化修复研究进展[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(2):123-134,142.
- [25] Li H, Yu P, Li H, *et al.* The chlorination and chlorine resistance modification of composite polyamide membrane[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(10): 41584.
- [26] Zhang T, Zhang K, Li J, *et al.* Simultaneously enhancing hydrophilicity, chlorine resistance and anti-biofouling of APA-TFC membrane surface by densely grafting quaternary ammonium cations and salicylaldehydes[J]. J Membr Sci, 2017, 528: 296-302.
- [27] Cheng X, Liu Y, Guo Z, *et al.* Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for “green” separation of antibiotics[J]. J Membr Sci, 2015, 493:156-166.
- [28] Liu M, Chen Z, Yu S, *et al.* Thin-film composite polyamide reverse osmosis membranes with improved acid stability and chlorine resistance by coating *N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylamide copolymers [J]. Desalination, 2011, 270:248-257.
- [29] 黄河清, 辛俊伟, 来仁杰, 等. 聚酰胺薄层复合膜的耐氯改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 190-201.
- [30] Yi Z, Shao F, Yu L, *et al.* Chemical grafting *N*-GOQD of polyamide reverse osmosis membrane with improved chlorine resistance, water flux and NaCl rejection[J]. Desalination, 2020, 479:114341.
- [31] Kabo M, Keneiloe S, Gebhu N, *et al.* Antifouling and antibacteria β -cyclodextrin decorated graphene oxide / polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes for desalination applications[J]. Sep Purif Technol, 2022, 278:119594.
- [32] Gholami S, Rezvani A, Vatanpour V, *et al.* Improving the chlorine resistance property of polyamide TFC RO membrane by polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) coating[J]. Desalination, 2018, 443:245-255.
- [33] Kwon Y, Hong S, Choi H, *et al.* Surface modification of a polyamide reverse osmosis membrane for chlorine resistance improvement[J]. J Membr Sci, 2012, 415/416:192-198.
- [34] Shin D, Kim N, Lee Y. Modification to the polyamide TFC RO membranes for improvement of chlorine-resistance[J]. J Membr Sci, 2011, 376(1/2): 302-311.
- [35] Zhu X, Cheng X, Xing J, *et al.* In-situ covalently bonded supramolecular-based protective layer for improving chlorine resistance of thin-film composite nanofiltration membranes[J]. Desalination, 2020, 474(11):114197.
- [36] Choi W, Choi J, Bang J, *et al.* Layer-by-layer

- assembly of graphene oxide nanosheets on polyamide membranes for durable reverse osmosis applications[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(23):12510-12519.
- [37] Kim J, Choi Y, Lim M, *et al.* Reverse osmosis nanocomposite membranes containing graphene oxides coated by tannic acid with chlorine-tolerant and antimicrobial properties[J]. J Membr Sci, 2016, 514: 25-34.
- [38] Abbaszadeh M, Krizak D, Kundu S. Layer-by-layer assembly of graphene oxide nanoplatelets embedded desalination membranes with improved chlorine resistance[J]. Desalination, 2019, 470:114116.
- [39] Gholami S, López J, Rezvani A, *et al.* Fabrication of thin-film nanocomposite nanofiltration membranes incorporated with aromatic amine-functionalized multiwalled carbon nanotubes. Rejection performance of inorganic pollutants from groundwater with improved acid and chlorine resistance[J]. Chem Eng J, 2020, 384:123348.
- [40] Kim H, Lim M, Jung K, *et al.* High-performance reverse osmosis nanocomposite membranes containing the mixture of carbon nanotubes and graphene oxides[J]. J Mater Chem A, 2015, 3(13):6798-6809.
- [41] Wang F, Zheng T, Xiong R, *et al.* CDs @ ZIF-8 modified thin film polyamide nanocomposite membrane for simultaneous enhancement of chlorine-resistance and disinfection byproducts removal in drinking water[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(36): 33033-33042.
- [42] Li H, Shi W, Zhang Y, *et al.* Improved performance of poly(piperazine amide) composite nanofiltration membranes by adding aluminum hydroxide nanospheres[J]. Sep Purif Technol, 2016, 166:240-251.
- [43] Xu R, Wang J, Kanezashi M, *et al.* Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis[J]. Langmuir, 2011, 27(23):13996-13999.
- [44] Hu Y, Lu K, Yan F, *et al.* Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA)[J]. J Membr Sci, 2016, 501: 209-219.
- [45] 汪 婧. 抗生物污染及耐氯化反渗透/纳滤膜研制[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [46] Lu J, Yang B, Lu D, *et al.* Secondary interfacial reaction of *p*-aminodiphenylamine enables polyamide reverse osmosis membrane with enhanced and regenerative chlorine resistance[J]. J Membr Sci, 2023, 688:1221.
- [47] Wang J, Li S, Guan Y, *et al.* Novel RO membranes fabricated by grafting sulfonamide group: Improving water permeability, fouling resistance and chlorine resistant performance[J]. J Membr Sci, 2022, 641: 119919.
- [48] Zhang X, Choi P, Khanzada N, *et al.* Highly permeable chlorine-resistant forward osmosis membrane by grafting novel sulfonamide monomers[J]. Desalination, 2023, 564:116754.
- [49] Verbeke R, Gómez V, Vankelecom F. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes[J]. Prog Polym Sci, 2017, 72:1-15.
- [50] Meng Q, Ge Q. Enhancing chlorine resistance and water permeability during forward osmosis separation using superhydrophilic materials with conjugated systems[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 35393-35402.
- [51] Yan W, Wang Z, Zhao S, *et al.* Combining co-solvent-optimized interfacial polymerization and protective coating-controlled chlorination for highly permeable reverse osmosis membranes with high rejection[J]. J Membr Sci, 2019, 572:61-72.
- [52] La Y, Sooriyakumaran R, Miller C, *et al.* Novel thin film composite membrane containing ionizable hydrophobes; pH-dependent reverse osmosis behavior and improved chlorine resistance[J]. J Mater Chem, 2010, 20(22):4615-4620.
- [53] 柳 圳. 利用 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸酯制备耐氯 RO 膜及修复氯化 RO 膜[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [54] Wang X, Li Q, Zhang J, *et al.* Novel thin-film reverse osmosis membrane with MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ embedded in polyamide to enhance the water flux, anti-fouling and chlorine resistance for water desalination[J]. J Membr Sci, 2020, 603:118036.
- [55] 杨碧野. 聚酰胺反渗透复合膜耐氯性能的可再生改性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [56] Chen Y, Zhang T, Chai D, *et al.* Enhancing the $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ separation selectivity and chlorine resistance of nanofiltration membranes by incorporating novel designed starch nanoparticles[J]. Appl Surf Sci, 2022, 604:154417.
- [57] Xue S, Ji C, Xu Z, *et al.* Chlorine resistant TFN nanofiltration membrane incorporated with octadecylamine-grafted GO and fluorine-containing

- monomer[J]. *J Membr Sci*, 2018, 545:185-195.
- [58] Kim Y, Lee S, Kim D, *et al.* Preparation and characterization of thermally crosslinked chlorine resistant thin film composite polyamide membranes for reverse osmosis[J]. *Desalination*, 2010, 250(2):865-867.
- [59] Magnus P, Slater M. Studies on the hydrocarboxylation of *N*-acetylimines, enamines and allylamines[J]. *Tetrahedron Lett*, 1987, 28(25): 2829-2832.
- [60] Zhang J, Hai Y, Zuo Y, *et al.* Novel diamine-modified composite nanofiltration membranes with chlorine resistance using monomers of 1, 2, 4, 5-benzene tetracarbonyl chloride and *m*-phenylenediamine [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(16):8816-8824.
- [61] Pan Z, Geng G, Yu S, *et al.* Highly selective and chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membranes for advanced water treatment via Fenton-assisted aromatic amine surface engineering[J]. *Water Res*, 2025, 289:124828.
- [62] Liu M, Wu J, Ma B, *et al.* Selective layer reconstruction of deteriorated polyamide membrane by surface chemical deposition for desalination performance restoration and simultaneous antifouling and anti chlorine [J]. *Desalination*, 2023, 547: 116224.
- [63] Zhang X, Zhang C, Lin Z, *et al.* Chlorine-resistant and dual anti-biofouling reverse osmosis membranes with zwitterionic and quaternary ammonium copolymers via mussel-inspired one-step codeposition [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 359(P2):130615.
- [64] Wang J, Hao S, Qi P, *et al.* Superior chlorine-resistance of hyperbranched polyglycerol (hPG) grafted polyamide reverse osmosis membrane and its chlorine-resistant mechanism[J]. *J Membr Sci*, 2024, 709:123092.

Chlorine-resistant fully aromatic polyamide reverse osmosis composite membranes: research progress and future perspectives

XIE Qingming¹, GE Qingchun²

(1. Weifang Intellectual Property Protection Center, Weifang 261105, China; 2. College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Polyamide (PA) membranes have been widely applied in water treatment owing to their facile synthesis, excellent chemical resistance, and high separation efficiency. To mitigate biofouling, chlorine-containing disinfectants are commonly added during operation, resulting in the widespread presence of active chlorine in aqueous environments. However, PA membranes are highly susceptible to degradation upon exposure to active chlorine, leading to reduced selectivity and shortened service life. To address this challenge, the development of chlorine-resistant PA membranes has become a major research focus in recent years, and numerous novel chlorine-resistant membranes have been reported. However, few studies have systematically reviewed the research progress based on the chlorination degradation mechanisms of PA membranes. Based on this, this review first elucidates the chlorination degradation pathways and chlorine-resistant mechanisms of PA membranes, followed by a comprehensive discussion of recent design strategies and advances in chlorine-resistant PA membranes. Furthermore, the main challenges in this field are summarized, and potential future research directions are proposed to provide theoretical guidance and reference for the continuous development of high-performance chlorine-resistant PA membranes.

Key words: PA membrane; chlorine-resistant performance; membrane chlorination; membrane technology; membrane fouling