高舒嘉, 晋长杨, 张海跃, 等. 支撑层对聚酰胺膜形成及分离性能影响研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(5): 23-33,56.

GAO S J, JIN C Y, ZHANG H Y, et al. Research progress of influence of support layers on formation and separation performance for polyamide membranes[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(5): 23-33,56.

支撑层对聚酰胺膜形成及分离性能影响研究进展

高舒嘉[1,*],晋长杨[2],张海跃[1],李　俊[1]

(1. 北京市市政工程设计研究总院有限公司,北京　100082;2. 北京市自来水设计有限责任公司,北京　100089)

摘　要　**【目的】**　通过界面聚合法制备的聚酰胺膜,因其成本低、能耗小、选择性高、渗透性强等优点,已成为解决水处理与资源回收问题的重要技术之一。然而,膜的性能仍受到多种因素的制约,特别是支撑层的理化特性对聚酰胺膜的通量和选择性具有显著影响。因此,需要系统整理和分析当前支撑层结构特性及其优化策略对聚酰胺膜性能的调控机制。**【方法】**　文章综述了支撑层的孔径、亲水性及复合支撑层等因素对聚酰胺复合膜性能的影响,重点分析了以微滤膜和超滤膜为支撑层对界面层形成的影响,并探讨了支撑层的优化与改性策略,包括中间层引入、共混掺杂以及反应性支撑层等技术对膜性能的调控作用。**【结果】**　合理调控孔径有利于均匀释放单体,减少缺陷形成,防止胺单体堵塞,从而兼顾高通量与高选择性;合理改善支撑层亲水性能够促进水相单体均匀分布,形成更薄且均匀的聚酰胺层。此外,共混掺杂技术可有效调控支撑层的孔隙分布与亲水性,而通过引入中间层或反应性支撑层技术,能够改善聚酰胺界面层与支撑层之间的结合力,提升膜的机械强度与耐受性。**【结论】**　针对未来发展,支撑层的功能化设计及新型改性技术是提高聚酰胺复合膜性能的有效手段,应聚焦于同时实现高通量、高选择性以及长期抗污染性能,以满足工业水处理与资源回收的实际应用需求,为高效膜分离技术的发展提供理论与实践支持。

关键词　界面聚合　聚酰胺　支撑层　微滤　超滤

中图分类号: X703　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1009-0177(2025)05-0023-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.05.004

Research Progress of Influence of Support Layers on Formation and Separation Performance for Polyamide Membranes

GAO Shujia[1,*], JIN Changyang[2], ZHANG Haiyue[1], LI Jun[1]

(1. Beijing General Municipal Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing　100082, China;

2. Beijing Waterworks Design & Research Institute Co., Ltd., Beijing　100089, China)

Abstract　[**Objective**]　Polyamide membranes prepared via interfacial polymerization have emerged as a critical technology for addressing water treatment and resource recovery challenges due to their advantages of low cost, low energy consumption, high selectivity and high permeability. However, the performance of membranes is significantly influenced by various factors, particularly the physicochemical properties of the support layer, which play a crucial role in determining flux and selectivity. Therefore, it is essential to systematically sort out and analyze the structural characteristics and optimization strategies of support layers to elucidate their mechanisms for regulating polyamide membrane performance. [**Methods**]　This paper reviews the effects of support layer properties, including pore size, hydrophilicity, and composite structures on the performance of polyamide composite membranes. Special attention is given to the impact of microfiltration and ultrafiltration membranes as support layers on the formation of the polyamide layer. Additionally, it explores optimization and modification strategies for support layers, such as the introduction of intermediate layers, blending with additives, and reactive support layer technologies, to enhance membrane performance. [**Results**] Properly regulating pore size facilitates uniform monomer release, reduces defect formation, and prevents amine monomer blockage, thereby achieving a balance between high permeability and selectivity. Optimizing the hydrophilicity of the support layer promotes

---

[**收稿日期**]　2024-12-15

[**通信作者**]　高舒嘉(1998—　),女,硕士研究生,研究方向为水污染控制与管理,E-mail:22110366@bjtu.edu.cn。

uniform distribution of aqueous monomers, resultsing in the formation of thinner and more uniform polyamide layers. Furthermore, blending and doping strategies effectively regulate the pore structure and hydrophilicity of the support layer. The introduction of intermediate layers or reactive support layer technologies enhances the interfacial adhesion between the polyamide layer and the support layer, thereby improving the membrane′s mechanical strength and resistance to operational stresses. [**Conclusion**] For future development, the functional design and novel modification of support layers are promising strategies to improve the performance of polyamide composite membranes. Research efforts should focus on simultaneously achieving high flux, high selectivity, and long-term antifouling properties to meet the demands of industrial water treatment and resource recovery applications. These developments will provide both theoretical insights and practical solutions for advancing efficient membrane separation technologies.

Keywords　interfacial polymerization　polyamide(PA)　support layer　microfiltration(MF)　ultrafiltration(UF)

水资源短缺一直是全球面临的重大挑战之一,为应对这一挑战,用于废水净化、海水淡化、水再生利用的聚酰胺复合(PC)膜技术发挥了关键作用[1-2]。传统 PC 膜通常采用超滤(UF)膜或微滤(MF)膜作为支撑层,支撑层不仅提供机械支撑和孔隙结构,还通过与界面聚合(IP)形成的界面层共同实现溶质分离与渗透功能。界面层的形成涉及水相胺单体[如间苯二胺(MPD)、哌嗪(PIP)和聚乙烯亚胺(PEI)]与油相酰氯单体[如均苯三甲酰氯(TMC)]在两相界面处的聚合反应,从而形成纳米级致密层。根据界面层的孔径大小,PC 膜可进一步划分为纳滤(NF)膜和反渗透(RO)膜。

近年来,随着水处理需求的不断提高,研究者们[3-9]广泛关注界面聚合条件和后续改性技术对膜性能的调控。例如,通过调节单体浓度、反应时间和温度,可分别控制界面层厚度、交联度和致密性,以同时优化膜的水通量与选择性。此外,水相溶液中嵌入纳米材料、采用混合单体聚合、表面接枝以及不同酰氯单体的组合改性,也成为近年来提升 PC 膜性能的主流方法。

在优化界面层的同时,研究者[10-14]也逐渐认识到支撑层物化特性对膜性能的显著影响。支撑层孔径、亲水性及其复合结构不仅直接影响界面层的形成质量,还对膜的机械性能、分离能力与通量特性起到关键调控作用。然而,目前尽管已有多篇综述[15-18]对 PC 膜的界面聚合机制及膜性能优化进行了系统性分析,鲜有文章系统阐述支撑层的物化特性及其优化策略在 PC 膜性能调控中的作用。因此,本综述重点针对支撑层在 PC 膜形成与分离性能中的影响机制展开深入分析,聚焦支撑层孔径、亲水性及复合支撑结构的优化策略及其调控原理,探讨不同支撑层改性方法(如中间层引入、共混掺杂及反应性支撑层技术等)对 PC 膜分离性能的具体贡献,揭示其对界面层形成机制、膜分离性能和通量的内在关系。旨在为 PC 膜的设计与优化提供科学依据。

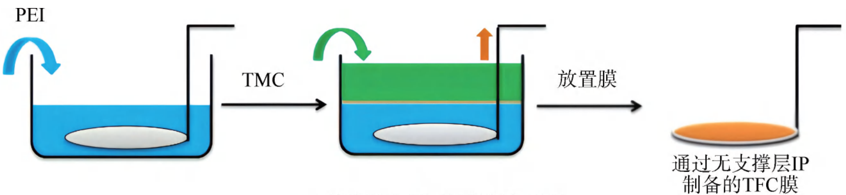
1　独立界面层

独立界面层是指在无支撑层情况下,两相单体直接反应形成的聚酰胺(PA)层。因其缺乏独立的机械支撑结构而不能单独进行过滤试验,需要转移至超滤或微滤支撑层上形成超薄 PC 膜。与传统 PC 膜制备不同,其制备方法省去了水相溶液浸没步骤,一般是将支撑层预沉积在含胺单体的水相溶液中,然后向含有胺单体的水相溶液中快速注入含酰氯单体的有机相溶液,并使其均匀分布在水相溶液表层,在其充分交联后将其转移至支撑层上[图 1(a)][19],最后进行热交联。

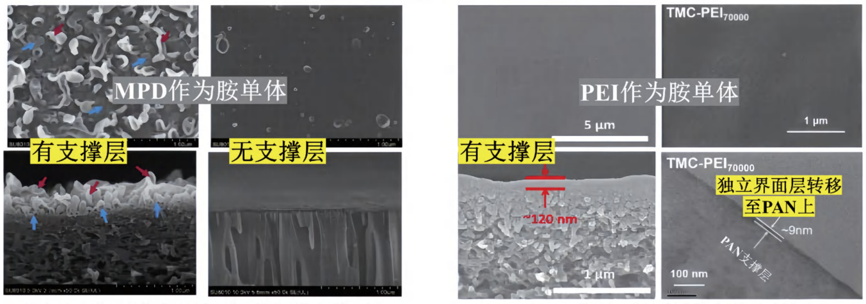
事实上,IP 反应是一种典型的放热反应,而无支撑层的 IP 反应更有利于散热,从而减轻界面层的局部加热和褶皱。局部热量减少同时也会降低热致脱气作用,致使膜表面的结节状结构明显减少[20-22]。因此,无支撑界面层较有支撑层的界面层表面更光滑更薄,并伴随着少量结节产生[图 1(b)][23-24]。由于这种制备方式可使界面层厚度达到几纳米级别[图 1(c)][20,23-24],这可能会极大降低水分子渗透阻力,一些研究者在 IP 反应成功后,将独立界面层附在 UF 支撑层顶表面,进而制备超薄 PC 膜,在水渗透性方面得到极大提升。但这种方式可能在附着过程中造成界面层褶皱,致使其稳定性下降。近几年,这种无载体 IP 技术已广泛应用于 NF 膜[25-26]和 RO 膜[27-28]中。

在利用扫描电镜(SEM)对 PC 膜厚度进行测定时,PA 层与基底之间的界限不够清晰,往往会导致较大的测量误差。因此,许多学者选择通过制备独

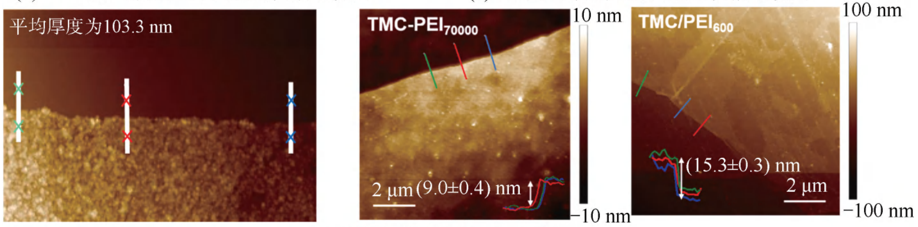
立界面层来更加精确地测定其厚度。Zhang 等[29]以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂溶解聚砜(PSF)膜得到无支撑层的 MPD-TMC 膜,然后以轮廓仪准确得到界面层厚度;Yuan 等[30]在剥离无纺布后,用有机溶剂溶解 PSF 制备得到单独界面层以进行厚度测量。此外,原子力显微镜(AFM)可直接对界面层厚度进行量化[图 1(d)]。例如,通过使用 N, N-二甲基甲酰胺(DMF)有机溶剂溶解 PC 膜的聚醚砜(PES)基底,将界面层转移至硅片上,再利用 AFM 探针对膜表面划痕,测量得到的高度差即为 PA 层的厚度[31]。另有研究者[19]将独立界面层直接转移至多孔阳极氧化铝板上,通过 AFM 对其厚度进行测量。



(a) 传统独立界面层的制备流程



(b) MPD基PC膜独立界面层的扫描电镜图 (c) PEI基PC膜独立界面层的扫描电镜图



(d) 独立界面层的AFM图像

图 1 独立界面层制备与形貌特征 PCPC[19,23-24,31-32]

Fig. 1 Preparation and Morphological Characteristics of Free-Standing Interfacial Layer[19,23-24,31-32]

2 支撑层对界面层形成及性能的影响

2.1 孔尺寸

水在 PC 膜中的输运过程不仅与界面层有关,而且多孔支撑层也会影响水分子的输运路径,同时,在 IP 反应过程中会影响界面层形成。关于支撑层孔径大小对界面层结构影响,目前研究中存在争议。一般对于 MF 支撑层,较小的孔径更易制备出具有较高选择性 PA 层;相反,对于 UF 支撑层,则较大孔径更易制备出良好选择性 PA 层[10,29,33-35]。因此,在讨论底膜孔尺寸对界面层影响,应当将支撑层种类划分为 UF 膜和 MF 膜。表 1 列举了不同支撑层制备的 PC 膜的关键参数。由表 1 可知,支撑层孔径、界面层厚度和粗糙度显著影响膜的截留性能和水渗透性。合理调控支撑层孔径可优化界面层结构,从而提升分离性和渗透性。同时,不同支撑层材料[如尼龙 66、聚偏氟乙烯(PVDF)、PSF]与胺单体的匹配也尤为重要。通过共混掺杂和引入中间层等优化策略,可显著提升 PC 膜性能,为其在工业分离中的高效应用提供新的可能性。

2.1.1 MF 膜

在 PC 膜热交联过程中,支撑层的收缩对膜渗透性能产生较大影响。与 UF 支撑层相比,MF 支撑层孔径较大,可降低因热交联收缩而造成渗透率下降的影响。Li 等[36]以尼龙 MF 膜(孔径为 0.05~0.45 μm)和聚酰亚胺 UF 膜(XP84)作为多孔支撑层分别制备得到 TFC-尼龙 66 和 TFC-XP84 聚酰胺膜,TFC-尼龙 66 对染料的截留率高达 98%,在 0.3 MPa 条件下的渗透系数高于 TFC-XP84 膜 2 倍

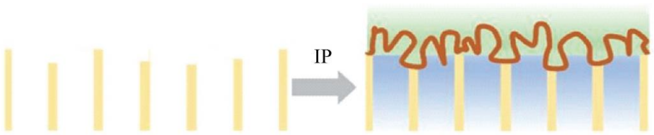
表 1 不同支撑层特性对 PC 膜性能的影响

Tab. 1 Influence of Different Support Layer Characteristics on Performance of PC Membranes

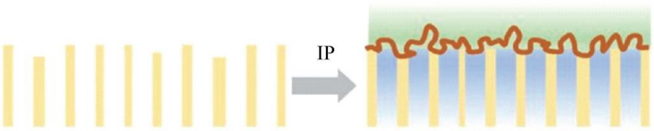
支撑层种类	胺单体	支撑层孔径/nm	界面层厚度/nm	界面层粗糙度/nm	截留性能	水渗透性/($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-1}$)	参考文献
尼龙 66	MPD	50. 0~450. 0	42	119. 0	酸性品红:98. 00%	乙醇:160. 00	[36]
尼龙 66	MPD	<2. 0	43	58. 0	-	乙醇:76. 20	
尼龙 66	MPD	200. 0	约为 100	-	NaCl:92. 90%	纯水:15. 48,NaCl:7. 00	[34]
聚丙烯微滤膜(PPMM)/单宁酸(TA)/二乙基三胺(DETA)	MPD	322. 0	38	-	Na_2SO_4:95. 00%	Na_2SO_4:330. 000	[37]
聚乙烯微滤膜(PEMM)/TA/DETA	MPD	122. 0	36	-	Na_2SO_4:96. 00%	Na_2SO_4:90. 00	
聚乙烯(PE)/MPD	MPD	约为 200. 0	<200	75. 1	NaCl:99. 30%	NaCl:130. 00	[38]
聚酮(PK)	PIP	33. 0~83. 0	42~58	28. 1~77. 4	Na_2SO_4>98. 30%	纯水:66. 30~221. 00	[39]
PVDF-1	MPD	100. 0	-	122. 0	-	纯水:45. 10	[40]
PVDF-2	MPD	220. 0	-	126. 0	-	纯水:29. 60	
PVDF-3	MPD	450. 0	-	123. 0	-	纯水:105. 20	
PSF	MPD	1. 9	-	52. 0	NaCl:99. 30%	NaCl:33. 10	[41]
PSF	MPD	19. 5	-	65. 0	NaCl:98. 30%	NaCl:39. 80	
PSF	MPD	14. 1	6~15	43. 0	NaCl:99. 38%	NaCl:42. 70	[11]
PSF/PVP	PIP	55. 0	50	17. 0	Na_2SO_4>97. 00%	Na_2SO_4:176. 00	[13]
PSF/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	MPD	40. 0	275	45. 0	NaCl:98. 40%	NaCl:29. 00	

多,并且在 0. 6 MPa 内,TFC-尼龙 66 具有更高的稳定性。Huang 等[34]以型号为尼龙 66 MF 膜作为支撑层制备了 PC 膜,发现在小孔径上形成的 PA 层比在大孔径更厚,并且孔径越大孔隙率越高的支撑层有利于形成粗糙度更大的 PA 层。试验结果表明,0. 2 μm 孔径的支撑层制备的 NF 膜通量和截留最优,而超过 0. 2 μm(0. 45 μm)支撑层容易形成缺陷致使选择性下降。Zhang 等[37]在 PPMM 疏水性 MF 膜上沉积了 DETA 与 TA 的混合物,以增强基底亲水性,然后在其上制备了 NF 膜,MF 基底的大孔隙和高孔隙度导致高水渗透通量,大大超过了大部分 UF 基底的 NF 膜[渗透率为 150 L/($m^2 \cdot h \cdot MPa$)左右],Na_2SO_4 截留率为 95%左右,并且在 0. 8 MPa 内的梯度压力测试中截盐率几乎不变,表现出良好的稳定性。Dou 等[38]将 PEMM 浸入 MPD 溶液中以提高基底的亲水性,再在 PE 上面经过 IP 反应制备得到 RO 膜,该膜对 NaCl 的截留率达到 99. 3%,并且在 0. 9 MPa 条件下经历 250 h 过滤,截留和水通量都具有良好的稳定性。此外,膜表面孔径与 PA 层交联度密切相关。一般来说,交联度越大孔径越小,而支撑层孔隙越大,储存的水溶液越多,有助于单体交联,进而产生粗糙且包含皱缩脊状结构界面层。Xu 等[39]通过调节 PK 膜的孔结构和表面糙度,成功制备并优化了 PK 多孔基底支撑的 NF 膜,PK 支撑膜表面粗糙,具有较大的有效水渗透面积,有利于将胺溶液均匀分散在支撑层表面,并且促进 IP 反应(图 2)。另外基底的大孔隙能容纳更多的胺溶液造成交联度提升,进而缩小了 PA 层孔径。当 PK 基膜孔径为 0. 04 μm 时,得到最佳性能纳滤膜,对 Na_2SO_4 截留率为 98. 3%,渗透率为 138 L/($m^2 \cdot h \cdot MPa$)。

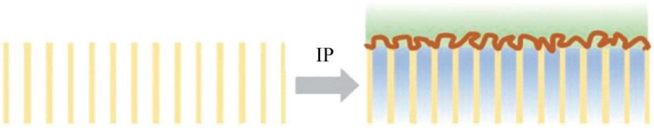
此外,大孔隙 MF 膜可能会使胺溶液渗透造成膜堵塞[42],为了解决支撑层大孔造成的界面层缺陷,Zhou 等[40]将独立界面层抽滤至 PVDF 膜(孔径为 0. 1、0. 22、0. 45 μm)上制得 PC 膜,与传统 IP 系复合膜对比,这大大降低了缺陷孔隙的产生,在提高盐通量的同时兼顾了高截留性。目前,MF 基底作为 PC 膜支撑层的研究较少,但 MF 基底具有 3 大优势:(1)较大孔径和高孔隙率有助于储存胺溶液,均匀分散反应单体,促进交联反应;(2)较大孔径减少热交联过程中的膜结构收缩,提高膜渗透性和机械稳定性;(3)较低的生产成本使 MF 基底 PC 膜具备更强的市场竞争力。然而,孔径过大可能导致 PA



(a) 大孔径的粗糙表面



(b) 中等孔径的较为粗糙表面



(c) 小孔径的光滑表面

||| 支撑层 界面层 🟦 水相溶液 🟩 油相溶液

图 2 微滤孔尺寸对界面层形成的影响[39]

Fig. 2 Influence of MF Pore Size on Formation of Interface Layer[39]

层缺陷或无法承受更高压力，因此，寻找合适孔径的微滤支撑层将是未来研究的重点。

2.1.2 UF 膜

目前大多数 PC 膜制备均在 UF 膜上进行的，多数支撑层由聚醚砜（PES）、PSF、PVDF 等材料合成的[33,43]。由于性质稳定、孔径小、孔隙率高常用于制备商业 NF 膜和 RO 膜。事实上，水相溶液中胺单体的释放，无论是通过扩散、喷发还是对流，都受到支撑层多孔结构的影响。Ghosh 等[14]基于对超滤孔径范畴，水接触角为 60°~80°，粗糙度为 5~10 nm 的 PSF 支撑层的进行了分析，并提出了“火山爆发”模型[图 3(a)]，该模型描述了 MPD 从饱和支撑膜内通过 PSF 表层孔爆发的过程。随着 MPD 喷发并分配至有机相中，它在侧向扩散，形成跨越孔口区域的连续 PA 薄膜。侧向膜生长连接了初始的丛并不断增长，导致 PC 膜特有的粗糙形态。Li 等[44]认为支撑层表面孔径较小时（超滤范畴），胺单体主要通过扩散和简单对流迁移，当孔径变大时，它会转变为剧烈的马朗洛尼对流，从而在界面层的顶表面形成许多球状和蠕虫状的突起。

一般来说，表面粗糙度较高的亲水膜往往具有更高的水通量，但这种高粗糙度表面可能会给溶质提供附着位点，致使其抗污染性下降。通常，表面粗糙度随着 UF 底膜孔径增大有先增大后减小的趋势。Ren 等[45]将基底中空纤维膜平均孔径从 4.57 nm 增加至 13.2 nm，导致界面层表面粗糙度增加，但平均孔径进一步增加到 27.6 nm，导致粗糙度降低。Wang 等[41]认为底膜表面及以上区域的 MPD 浓度较高，更容易形成颗粒。当支撑层表面孔较大时，MPD 的扩散速度更快、更均匀，从而得到更均匀的 PC 膜。此外，底膜具有多孔底部有利于顶表面形成发育良好脊谷结构界面层[图 3(b)]。基于上述研究，UF 支撑层对界面层形成中的影响机制可概括为 2 点：(1)孔径较小以扩散主导释放，形成相对均匀的界面层；而较大孔径则引发对流效应，增强形貌复杂性；(2)支撑层的粗糙度可通过改变单体吸附与迁移路径，进而可调控 PA 层厚度与表面结构。

2.2 亲水性

支撑层亲/疏水性对 PA 层的形成同样至关重要。疏水 PSF 支撑层可能有助于促进胺的喷射，这最终会导致形成更粗糙的界面层结构，并提高 PC 膜的水渗透性。相反，使用亲水性支撑层可能会形成低渗透性的薄层界面层[10]，而如果支撑层过于疏水，胺单体溶液难以在膜表面均匀铺展，导致聚合反应不均匀，形成的 PA 层可能存在缺陷，影响膜的分离性能和使用寿命[46]。

然而，Jimenez-Solomon 等[47]发现，亲水孔可以有效地储存胺溶液，从而在 IP 反应过程中保证充足的胺单体供应，进而形成更具渗透性的 PA 层。因此，需要对疏水支撑层进行亲水改性，如 Zhang

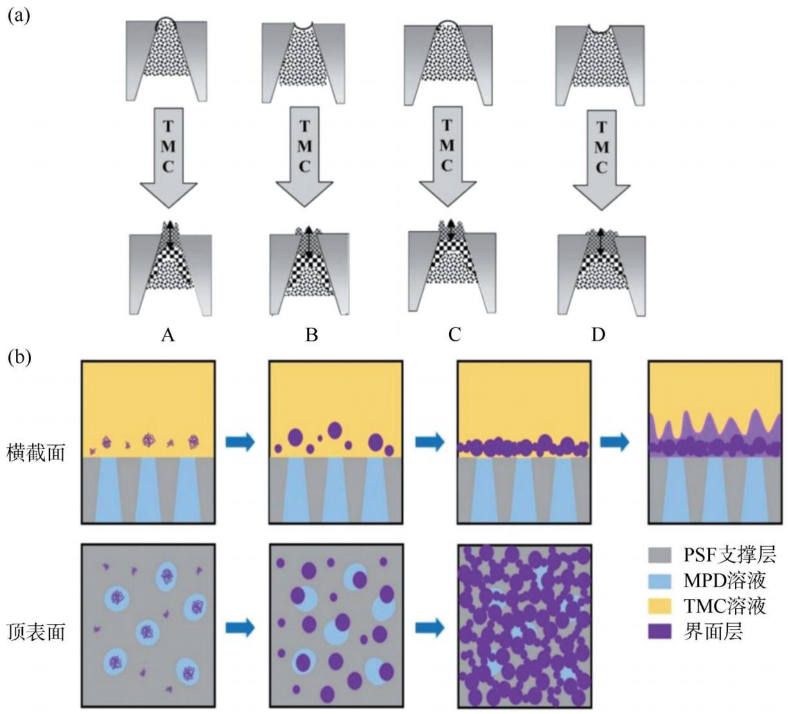


图 3 (a)胺单体在多孔支撑层上的“火山喷发”模型;(b)多孔支撑层顶表面和界面层山脊-谷底结构的形成[14, 41]

Fig. 3 (a) "Volcanic Eruption" Model of Amine Monomer on a Porous Support Layer; (b) Formation of the Porous Support Layer′s Top Surface and the Ridge-and-Groove Structure of Interfacial Layer[14, 41]

等[37]利用 TA/DETA 的混合溶液涂覆在 3 种疏水 MF 膜[PPMM、PEMM、聚偏氟乙烯微滤膜(PVDFMM)]以提高基底亲水性,未改性的支撑层制备的 NF 膜对 Na_2SO_4 截留率几乎为 0,而涂覆 60 min 后截留率能达到 95%以上,并且在丙酮、酸、碱浸泡下,以及连续 12 h 过滤中表现出良好的稳定性。Dai 等[13]利用 PVP 对 PSF 支撑层进行亲水改性。结果发现,疏水 PSF 上的 RO 膜(MPD/TMC)展现出更高的水渗透性和盐截留率,而 NF 膜(PIP/TMC)在 PSF 亲水基膜上表现的性能表现更佳。对于 MPD/TMC 体系,更亲水的支撑层上局部 MPD 浓度和热量生成减少,抑制了界面纳米气泡的生成,导致 RO 膜粗糙度和水通量下降。在 PIP/TMC 体系中,由于局部 PIP 浓度被稀释,亲水支撑层会使 NF 膜的界面层变得更薄更松散(图 4)。总之,支撑层亲疏水性影响界面层的形成,其机制包括胺溶液的铺展性、界面单体浓度梯度、反应热量分布及纳米气泡的生成等。但支撑层亲疏水性对 PC 膜形成机理和性能调控尚无统一定论,这可能与材料表面化学特性、单体扩散行为以及动态反应条件等复杂因素交织相关。未来研究应关注动态 IP 反应过程,结合实时表征技术精准调控支撑层表面性能,深入揭示界面层的生长机制,为优化膜性能提供理论支撑。

3 复合支撑层

3.1 共混掺杂

许多学者[48-50]为获得高性能 PC 膜通过将添加剂掺杂入支撑层,如纳米材料、无机颗粒、凝胶等,可显著提高支撑层的亲水性和孔隙率,从而提升膜的水通量、抗污染性能和机械强度。这些改性措施有助于形成更均匀的 PA 层,并达到优化膜厚度和致密度的目的,进而提高膜的分离效率和使用寿命。然而,添加剂的均匀分散存在一定难度,若分散不均会影响膜的整体性能。同时,添加剂掺杂可能引入微观缺陷,降低膜的稳定性和寿命,尤其在高浓度无机颗粒时,可能导致机械强度下降[49]。此外,使用高质量添加剂的成本增加,也可能限制其在大规模工业应用中的推广。

共混掺杂的复合支撑层通过改变支撑层表面化学和结构特性,显著影响 IP 反应过程中单体的扩散行为及界面层特性。例如,Xu 等[51]将氧化石墨烯(GO)掺入 PES 中,由于 GO 对 PEI 单体有“拖拽”效应,从而减缓 PEI 的扩散速度,使得形成较薄 PA

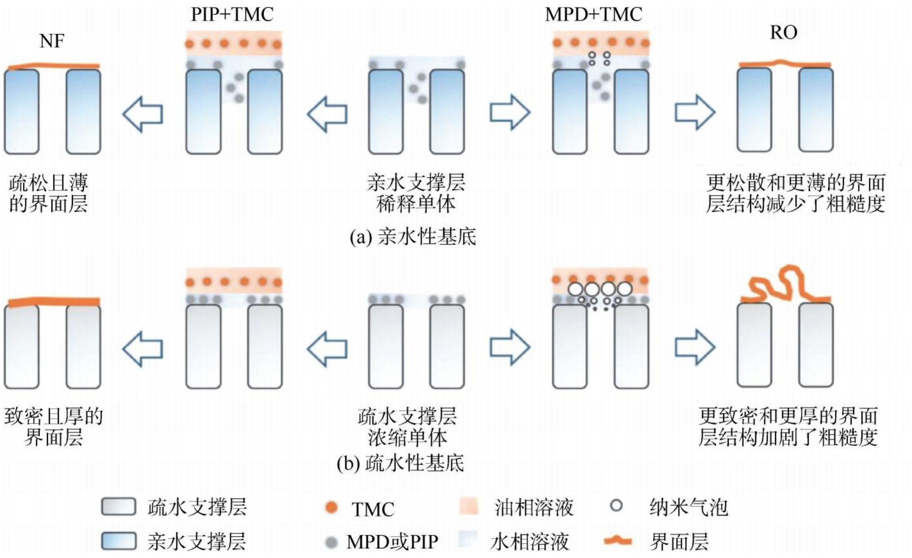


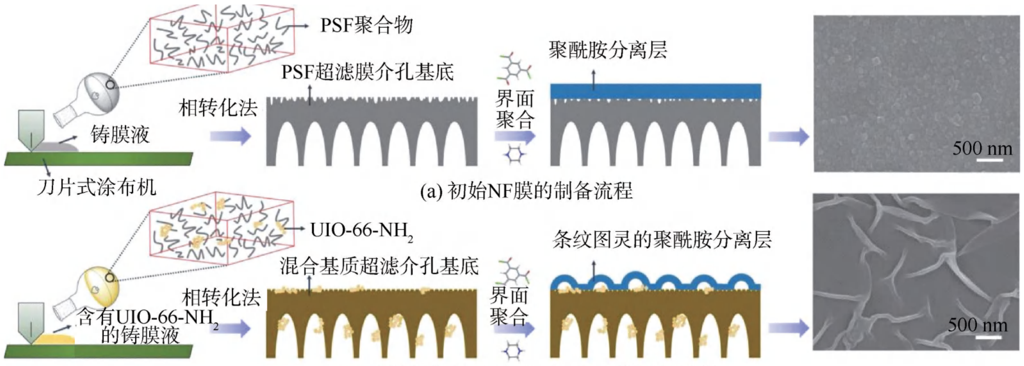
图 4 基底亲水性对 PC 膜结构影响的机制[13]

Fig. 4 Mechanism of Impact of Substrate Hydrophilicity on PC Membrane Structure[13]

层(68.7 nm 降至 59.8 nm),而另一方面,GO 的羟基会与 PEI 反应形成酯键,从而与 PEI 形成竞争关系,降低了交联度从而扩大了膜孔径。这种结构调控使膜的水渗透性增长了近 2 倍[50 L/(m^2·h·MPa)增至 111.5 L/(m^2·h·MPa)]。Yuan 等[30]在 PSF 铸膜液中混入 UIO-66-NH_2 材料提升了底膜表面粗糙度(图 5),从而增加了 PIP 和 TMC 扩散差异,导致形成条纹结构的界面层,这有利于增加水分子的渗透位点,Na_2SO_4 的水渗透性从 72 L/(m^2·h·MPa)提升至 158 L/(m^2·h·MPa)。然而,这种条纹结构的表面可能会减弱膜的抗污染性。因此,有必要在这种条纹结构的基础上,进一步优化设计和实施有效的抗污染措施(如涂覆亲水性材料、引入抗污涂层或优化清洗工艺),以兼顾膜的分离性能与长期稳定性。

3.2 引入中间层

通过在支撑层表面涂覆或过滤亲水聚合物[52]、纤维丝[53]、二维金属材料[54]等,使界面层和支撑层中间长出中间层可优化 PC 膜性能。Zhao 等[52]在通过在 PVDFMM 上涂覆聚多巴胺(PDA),PDA 通过其丰富的反应位点加强界面层与支撑层的结合,促进反应均匀性,形成了更均匀的界面层。Li 等[53]引入硫酸化纤维素纳米纤维丝(SCNF)作为中间层,SCNF 在增加粗糙度的同时调控了分子扩散通道,提升截留与渗透性能,使 NF 膜在 0.2 MPa 下的 Na_2SO_4 截留率高于 98%,水渗透性为 300 L/(m^2·h·MPa)。Xu 等[54]通过将二维过渡金属碳化物过滤至 PES MF 膜上,二维材料通过阻隔胺向有机相扩散,同时



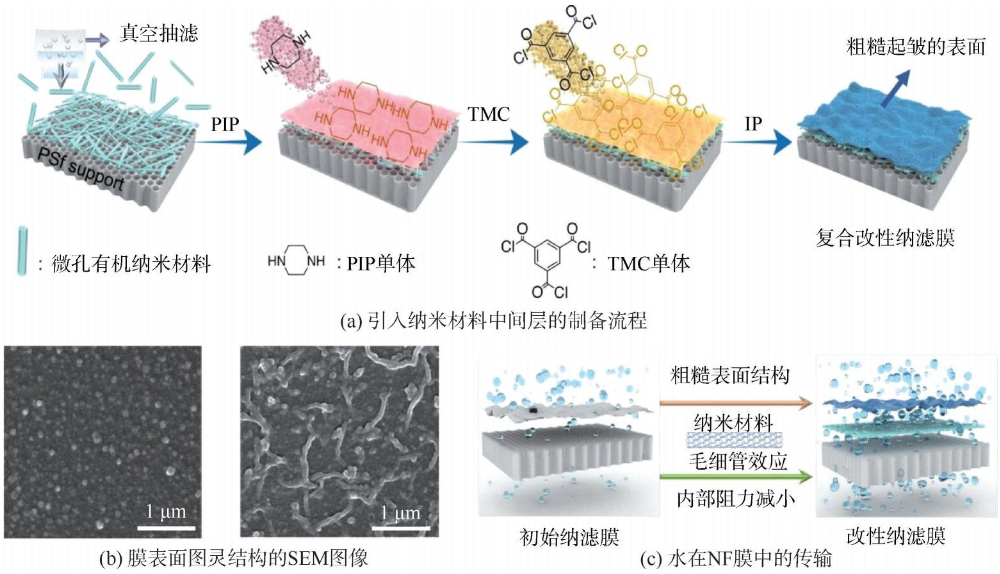
(a) 初始NF膜的制备流程

(b) 支撑层混杂UIO-66-NH_2的NF膜制备流程

图 5 共混掺杂改性支撑层对 NF 膜的影响[30]

Fig. 5 Influence of Blended and Doped Modified Support Layer on NF Membranes[30]

调控界面纳米孔隙形成,显著提高了界面层致密性与选择性,其中 Na_2SO_4 截留率达 96%,水渗透性提高为 457 L/(m^2·h·MPa),是原始膜的 4.5 倍。微孔有机纳米管(MONs)因其高的微孔隙率、良好的热稳定性和可调控的化学功能,在调控 PC 膜方面展现出巨大的潜力。Han 等[55]利用二维共价有机框架(COF)作为中间层(图 6),调控了界面层的孔隙率和厚度,制备的膜在 pH 值为 10 条件下实现高水通量[417 L/(m^2·h·MPa)],对硼和磷的截留率分别达到 78.0% 和 96.8%。分子模拟表明,引入 MONs 不仅减少了胺分子向有机相边界的扩散,还增加了膜表面水分子的密度和膜的孔隙率。



(a) 引入纳米材料中间层的制备流程
(b) 膜表面图灵结构的SEM图像
(c) 水在NF膜中的传输

图 6 引入中间层改性支撑层对 NF 膜的影响[55]

Fig. 6 Influence of Introducing an Intermediate Layer of Modified Support Layer on NF Membranes[55]

尽管中间层技术在性能提升上表现出巨大潜力,但面临易脱落、制备复杂、均匀性不足等问题。需加强深入分析中间层材料与支撑层及界面层的界面作用机制,优化中间层结构稳定性。

3.3 反应性支撑层

传统的支撑层并不参与 IP 反应,但反应性支撑层内含反应单体,可在不加入额外单体条件下,直接与油相单体反应形成界面层,在制造高性能 PC 膜中也颇具有极大潜力。例如,将含有羟基的共聚物混入支撑层中(图 7),这些羟基可以进一步与 TMC 反应形成酯键,因此制备出来的 PC 膜较为疏松,与原始 PC 膜相比,在几乎不影响截留率的同时增强水渗透性[12,33,56]。此外,传统超亲水性支撑层[如聚丙烯腈(PAN)]上制备的界面层容易脱落[57-58],反应性基底有望解决界面层脱落的问题,比如反应性支撑层可以通过共价键或静电吸引同时增加界面层与支撑层的紧密强度,并由于其亲水特性促进水分子输运[27]。

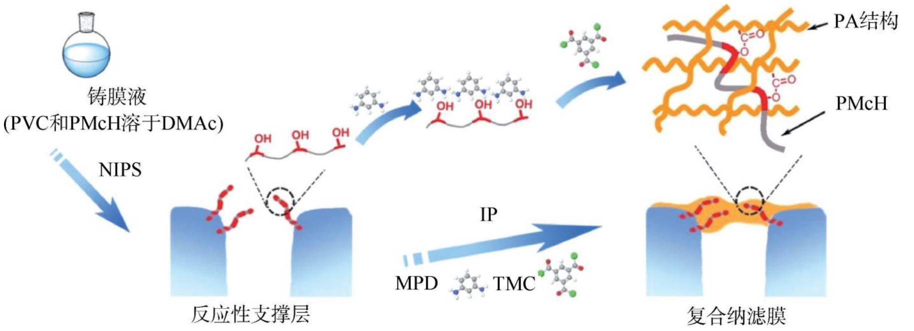


图 7 含羟基反应性支撑层制备 NF 膜的流程[56]

Fig. 7 Flow of Preparation of NF Membranes with Reactive Support Layer Containing Hydroxyl Groups[56]

从理论上讲，反应性支撑层不仅解决了界面层附着力不足的问题，还可能改善膜的综合性能，尤其是在水通量和溶质截留方面的长期稳定性。然而，制备这类膜时仍需要关注共聚物的选择与配比、反应条件的优化以及膜的机械稳定性等因素。例如，如何在保证界面层附着强度的同时避免过多的反应性单体造成膜孔结构的阻塞，仍然是未来研究需要解决的一个关键问题。

4 展望

PC 膜的制备主要是通过在支撑层上以胺单体和酰氯单体经 IP 形成。本文主要分析了支撑层孔径、亲水性和复合支撑层对纳滤膜截留和渗透性能的影响。首先，独立界面层技术因其能够减小膜的厚度和减少结节结构，展现出显著的潜力。其次，支撑层的孔尺寸、亲水性和复合结构等理化特性对界面层的形成和最终膜性能产生重要影响。MF 膜和 UF 膜的不同孔径在膜的渗透性和选择性方面各有优势。最后，通过共混掺杂、引入中间层、反应支撑层等技术可以进一步提升膜的性能。基于本综述，笔者认为支撑层影响 NF 膜性能应的研究应集中以下 3 个方面。

（1）未来的研究可以进一步优化支撑层的孔径和结构设计，结合 MF 膜和 UF 膜的优势，通过精细调整孔径大小和分布，提升 PC 膜的渗透性和选择性。尤其是针对不同应用场景，开发适应性更强的支撑层结构，以满足多样化的需求。

（2）亲水性支撑层的改性技术在未来将是提升 PC 膜性能的关键。深入研究亲水改性材料和方法，如共混掺杂和表面涂覆技术，进一步改善支撑层的亲水性和膜表面的润湿性，从而增强界面层的均匀性和稳定性，提高膜的水通量和抗污染能力。

（3）未来可以通过引入多功能复合支撑层，如新型纳米材料、无机颗粒和二维金属材料等，提升 PC 膜的综合性能。这些复合支撑层不仅可以提高膜的机械强度和热稳定性，还可以优化界面层的结构和性能。同时，探究多功能复合支撑层在实际工程应用中的可行性和经济性，以推动 PC 膜技术的产业化应用。

参考文献

[1] KARKI S, GOHAIN M B, YADAV D, et al. Nanocomposite and bio-nanocomposite polymeric materials/membranes development in energy and medical sector: A review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193: 2121-2139. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.044.

[2] 宗丁雯，许航，丁明梅，等. 纳滤工艺去除水体中新污染物的研究进展[J] 净水技术，2024，43(1)：23-31.
ZONG D W, XU H, DING M M, et al. Review of NF process for emerging pollutants removal in water body [J]. Water Purification Technology, 2024, 43(1): 23-31.

[3] TANG C Y, YANG Z, GUO H, et al. Potable water reuse through advanced membrane technology [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(18): 10215-10223.

[4] 王武斌，王锦，窦蒙蒙，等. 纳滤膜镁锂分离机理与选择渗透性研究进展[J]. 中国环境科学，2023，43(8)：3983-3993.
WANG W B, WANG J, DOU M M, et al. Research progress on separation principle and selective permeability of magnesium and lithium by nanofiltration membrane[J]. China Environmental Science, 2023, 43(8): 3983-3993.

[5] XU P, WANG W, QIAN X, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li$^+$ and Mg^{2+} from brine with high Mg^{2+}/Li$^+$ ratio[J]. Desalination, 2019, 449: 57-68. DOI: 10.1016/j.desal.2018.10.019.

[6] WANG W, WANG J, YAN Y, et al. Structure and positive charge regulation in nanofiltration membrane by novel nanomaterial g-C$_3$N$_5$ for efficient Li$^+$/Mg^{2+} separation [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 707: 122984. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.122984.

[7] WU D, YU S, LAWLESS D, et al. Thin film composite nanofiltration membranes fabricated from polymeric amine polyethylenimine imbedded with monomeric amine piperazine for enhanced salt separations [J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 86: 168-183. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.08.009.

[8] LU D, MA T, LIN S, et al. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li$^+$ permselectivity over Mg^{2+} [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119504. DOI: 10.1016/j.memci.2021.119504.

[9] HU P, YUAN B B, NIU Q J, et al. Modification of polyamide nanofiltration membrane with ultra-high multivalent cations rejections and mono-/divalent cation selectivity [J]. Desalination, 2022, 527: 115553. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115553.

[10] LI X S, LI Q, FANG W X, et al. Effects of the support on the characteristics and permselectivity of thin film composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 580: 12-23. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.03.003.

[11] SHI M Q, WANG Z, ZHAO S, et al. A support surface pore

structure re-construction method to enhance the flux of TFC RO membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 541: 39-52. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.087.

[12] YAO Z K, GUO H, YANG Z, et al. Reactable substrate participating interfacial polymerization for thin film composite membranes with enhanced salt rejection performance [J]. Desalination, 2018, 436: 1-7. DOI: 10.1016/j.desal.2018.01.039.

[13] DAI R, YANG Z, QIU Z, et al. Distinct impact of substrate hydrophilicity on performance and structure of TFC NF and RO polyamide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 662: 120966. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120966.

[14] GHOSH A K, HOEK E M V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 336(1): 140-148.

[15] OATLEY-RADCLIFFE D L, WALTERS M, AINSCOUGH T J, et al. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade [J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 19: 164-171. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.07.026.

[16] LIU Y, LIU L L, NARENDRA B, et al. Advancing high-performance nanofiltration membranes: Tailoring monomer molecular design to enhance diffusion-reaction synergy in interfacial polymerization [J]. Desalination, 2025, 598: 118415. DOI: 10.1016/j.desal.2024.118415.

[17] LU D, YAO Z K, JIAO L, et al. Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ion-selective nanofiltration membrane [J]. Advanced Membranes, 2022, 2: 100032. DOI: 10.1016/j.advmem.2022.100032.

[18] DI J W, WANG H Y, ZHANG L F, et al. Recent progress in advanced polyamide nanofiltration membranes via interfacial polymerization for desalination and beyond[J]. Desalination, 2024, 592: 118167. DOI: 10.1016/j.desal.2024.118167.

[19] WANG Z, YOU X D, YANG C, et al. Ultrathin polyamide nanofiltration membranes with tunable chargeability for multivalent cation removal[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 642: 119971. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119971.

[20] ZHU J, HOU J, ZHANG R, et al. Rapid water transport through controllable, ultrathin polyamide nanofilms for high-performance nanofiltration[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(32): 15701-15709.

[21] CUI Y, LIU X Y, CHUNG T S. Ultrathin polyamide membranes fabricated from free-standing interfacial polymerization: Synthesis, modifications, and post-treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(2): 513-523.

[22] KARAN S, JIANG Z, LIVINGSTON A G. Sub-10 nm polyamide nanofilms with ultrafast solvent transport for molecular separation [J]. Science, 2015, 348(6241): 1347-1351.

[23] SONG X X, GAN B W, YANG Z, et al. Confined nanobubbles shape the surface roughness structures of thin film composite polyamide desalination membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 582: 342-349. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.027.

[24] TRIVEDI J S, BHALANI D V, BHADU G R, et al. Multifunctional amines enable the formation of polyamide nanofilm composite ultrafiltration and nanofiltration membranes with modulated charge and performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(41): 20242-20253.

[25] LI W, ZHANG R, YANG C, et al. Perfluorooctanoyl chloride engineering toward high-flux antifouling polyamide nanofilms for desalination [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 120166. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120166.

[26] WU X N, YANG L, SHAO W L, et al. Fabrication of high performance TFN membrane incorporated with graphene oxide via support-free interfacial polymerization[J]. Science of the Total Environment, 2021, 793: 148503. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148503.

[27] PARK S J, LEE J H. Fabrication of high-performance reverse osmosis membranes via dual-layer slot coating with tailoring interfacial adhesion[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 614: 118449. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118449.

[28] JIANG Z, KARAN S, LIVINGSTON A G. Water transport through ultrathin polyamide nanofilms used for reverse osmosis [J]. Advanced Materials, 2018, 30(15): 1705973. DOI: 10.1002/adma.201705973.

[29] ZHANG Q F, ZHANG Z G, DAI L, et al. Novel insights into the interplay between support and active layer in the thin film composite polyamide membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 537: 372-383. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.05.033.

[30] YUAN B B, WANG N, ZHAO S H, et al. Polyamide nanofiltration membrane fine-tuned via mixed matrix ultrafiltration support to maximize the sieving selectivity of Li^+/Mg^{2+} and Cl^-/SO_4^{2-}[J]. Desalination, 2022, 538: 115929. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115929.

[31] WANG J J, ZHANG H, TIAN R, et al. Enhancing Mg^{2+}/Li^+ separation performance of nanofiltration membranes through polyelectrolyte modulation and surface modification[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 701: 122725. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.122725.

[32] WANG Q Y, WANG Y Y, HUANG Y X, et al. Polyethyleneimine (PEI) based positively charged thin film composite polyamide (TFC-PA) nanofiltration (NF) membranes for effective Mg^{2+}/Li^+ separation[J]. Desalination, 2023, 565: 116814. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116814.

[33] PENG L E, YANG Z, LONG L, et al. A critical review on

porous substrates of TFC polyamide membranes: Mechanisms, membrane performances, and future perspectives[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 641: 119871. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119871.

[34] HUANG L W, MCCUTCHEON J R. Impact of support layer pore size on performance of thin film composite membranes for forward osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 483: 25-33. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.01.025.

[35] LAU W J, LAI G S, LI J, et al. Development of microporous substrates of polyamide thin film composite membranes for pressure-driven and osmotically-driven membrane processes: A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 77: 25-59. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.05.010.

[36] LI J B, ZHU C Y, GUO B B, et al. Ultrahigh-permeance polyamide thin-film composite membranes enabled by interfacial polymerization on a macro-porous substrate toward organic solvent nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 693: 122342. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122342.

[37] ZHANG X, LIU C, YANG J, et al. Nanofiltration membranes with hydrophobic microfiltration substrates for robust structure stability and high water permeation flux[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 593: 117444. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117444.

[38] DOU P J, XU N Y, WEN H, et al. Facile hydrophilization of polyethylene substrate by *in situ* polymerization of *m*-phenylenediamine for preparing high-performance polyamide reverse osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 683: 121777. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121777.

[39] XU P, GUAN K C, HONG J, et al. Deciphering the role of polyketone substrates in tuning the structure and properties of polyamide nanofiltration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678: 121687. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121687.

[40] ZHOU Y Z, SHI Y Q, CAI D R, et al. Support-free interfacial polymerized polyamide membrane on a macroporous substrate to reduce internal concentration polarization and increase water flux in forward osmosis[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 689: 122165. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122165.

[41] WANG J T, XU R Z, YANG F, et al. Probing influences of support layer on the morphology of polyamide selective layer of thin film composite membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 556: 374-383. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.04.011.

[42] SINGH P S, JOSHI S V, TRIVEDI J J, et al. Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278(1): 19-25.

[43] PENG L E, YAO Z, YANG Z, et al. Dissecting the role of substrate on the morphology and separation properties of thin film composite polyamide membranes: Seeing is believing [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(11): 6978-6986.

[44] LI X, WANG K Y, HELMER B J, et al. Thin-film composite membranes and formation mechanism of thin-film layers on hydrophilic cellulose acetate propionate substrates for forward osmosis processes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 10039-10050. DOI: 10.1021/ie2027052.

[45] REN J, CHOWDHURY M R, QI J, et al. Relating osmotic performance of thin film composite hollow fiber membranes to support layer surface pore size [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 344-353. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.024.

[46] PAN K, GU H X, CAO B. Interfacially polymerized thin-film composite membrane on UV-induced surface hydrophilic-modified polypropylene support for nanofiltration[J]. 2014, 71: 415-431. DOI: 10.1007/s00289-013-1068-z.

[47] JIMENEZ-SOLOMON M F, GORGOJO P, MUNOZ-IBANEZ M, et al. Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 448: 102-113. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.030.

[48] LU P, WANG Y, WANG L, et al. Immobilization of sulfonated polysulfone via 2D LDH nanosheets during phase-inversion: A novel strategy towards greener membrane synthesis and enhanced desalination performance [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 614: 118508. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118508.

[49] SHEN L, ZHANG X, TIAN L, et al. Constructing substrate of low structural parameter by salt induction for high-performance TFC-FO membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 600: 117866. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117866.

[50] ZHANG X, XIONG S, LIU C X, et al. Smart TFC membrane for simulated textile wastewater concentration at elevated temperature enabled by thermal-responsive microgels [J]. Desalination, 2021, 500: 114870. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114870.

[51] XU P, HONG J, QIAN X M, et al. "Bridge" graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for Mg^{2+}/Li^{+} separation [J]. Desalination, 2020, 488: 114522. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114522.

[52] ZHAO S, ZHAO Z Y, ZHANG X Z, et al. Polyamide membranes with tunable surface charge induced by dipole-dipole interaction for selective ion separation [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(11): 5174-5185.

[53] LI W D, WANG X F, HE M, et al. Fabrication of high-performance nanofiltration membranes by using sulfated cellulose nanofibril as the intermediate support layer[J]. Desalination, 2022, 532: 115741. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115741.

（下转第 56 页）

2021［J］. Ground Water，2023，45（3）：237-239.

［5］谷志琪，卞建民，王宇，等. 长白山源头区地下水质评价及监测指标优化［J］. 中国环境科学，2023，43（10）：5257-5264.
GU Z Q，BIAN J M，WANG Y，et al. Groundwater quality assessment and index optimization of water quality monitoring in the water source area of Changbai Mountain［J］. China Environmental Science，2023，43（10）：5257-5264.

［6］卞华民，李贺. 改进云模型在宜兴入太湖河流断面水质评价中的应用［J］. 中国农村水利水电，2022（7）：67-72，81.
BIAN H M，LI H. Application of improved cloud model in water quality evaluation of River cross-sections into Taihu Lake in Yixing［J］. China Rural Water and Hydropower，2022（7）：67-72，81.

［7］王万祯，王鑫，王燕，等. 基于CM-AHP的石羊河流域水质评价［J］. 水电能源科学，2023，41（2）：57-60.
WANG W Z，WANG X，WANG Y，et al. Water quality assessment of Shiyang River Basin based on CM-AHP［J］. Water Resources and Power，2023，41（2）：57-60.

［8］宋洁，冯青. 基于MATLAB实现改进的水质模糊综合评价法［J］. 甘肃科技，2023，39（12）：33-39，44.
SONG J，FENG Q. An improved fuzzy comprehensive evaluation method of water quality based on MATLAB［J］. Gansu Science and Technology，2023，39（12）：33-39，44.

［9］徐梅，晏福，刘振忠，等. 灰色GM（1，1）-小波变换-GARCH组合模型预测松花江流域水质［J］. 农业工程学报，2016，32（10）：137-142.
XU M，YAN F，LIU Z Z，et al. Forecasting of water quality using grey GM（1，1）-wavelet-GARCH hybrid method in Songhua River Basin［J］. Journal of Agricultural Engineering，2016，32（10）：137-142.

［10］肖明君，朱逸纯，高雯媛，等. 基于不同人工神经网络的水质预测方法对比［J］. 环境科学，2024，45（10）：5761-5767.
XIAO M J，ZHU Y C，GAO W Y，et al. Comparative study of water quality prediction methods based on different artificial neural network［J］. Environmental Science，2024，45（10）：5761-5767.

［11］程兵芬，夏瑞，郑贵强，等. 潮白河下游水质演变特征及预测分析［J］. 环境科学学报，2023，43（10）：133-142.
CHENG B F，XIA R，ZHENG G Q，et al. Variations and prediction analysis of water quality in the lower reaches of Chaobai River［J］. Acta Scientiae Circumstantiae，2023，43（10）：133-142.

［12］康德奎，谷丰佑，周伟达. 石羊河流域地下水管理综合评价［J］. 人民黄河，2021，43（8）：65-69.
KANG D K，GU F Y，ZHOU W D. Comprehensive evaluation of groundwater management in Shiyang River Basin［J］. Yellow River，2021，43（8）：65-69.

［13］方良斌，唐克旺，潘世兵. 石羊河流域河流健康研究与变化趋势分析［J］. 人民黄河，2019，41（6）：71-75.
FANG L B，TANG K W，PAN S B. River health research and change trend analysis under multi-dimensional evaluation framework of Shiyang River Basin［J］. Yellow River，2019，41（6）：71-75.

［14］国家环境保护总局，国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准：GB 3838—2020［S］. 北京：中国环境出版社，2020.
Ministry of Ecology and Enviroment of the People's Republic of China，State Administration for Market Regulation. Environmental quality standards for surface water：GB 3838—2020［S］. Beijing：China Environment Press，2020.

［15］郭杨. 基于GM（1，1）模型的河流水质主要指标预测研究［J］. 农业与技术，2022，42（19）：116-120.
GUO Y. Study on prediction of river water quality based on GM（1，1）model［J］. Agriculture and Technology，2022，42（19）：116-120.

（上接第 33 页）

［54］XU D L，ZHU X W，LUO X S，et al. MXene nanosheet templated nanofiltration membranes toward ultrahigh water transport［J］. Environmental Science & Technology，2021，55（2）：1270-1278.

［55］HAN S，ZHU J，ULIANA A A，et al. Microporous organic nanotube assisted design of high performance nanofiltration membranes［J］. Nature Communications，2022，13（1）：7954. DOI：10.1038/s41467-022-35681-9.

［56］YAO Z K，YANG Z，GUO H，et al. Highly permeable and highly selective ultrathin film composite polyamide membranes reinforced by reactable polymer chains［J］. Journal of Colloid and Interface Science，2019，552：418-425. DOI：10.1016/j.jcis.2019.05.070.

［57］PARK S J，AHN W G，CHOI W，et al. A facile and scalable fabrication method for thin film composite reverse osmosis membranes：Dual-layer slot coating［J］. Journal of Materials Chemistry A，2017，5（14）：6648-6655.

［58］PARK S J，CHOI W，NAM S E，et al. Fabrication of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes *via* support-free interfacial polymerization［J］. Journal of Membrane Science，2017，526：52-59. DOI：10.1016/j.memsci.2016.12.027.