

高分子纳滤膜的制备技术

蒲 通, 曾作祥^{*}

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:纳滤膜是介于反渗透膜和超滤膜之间的一种压力驱动的新型分离膜, 已成为近年来研究的热点, 由于其截留分子量范围相对较窄(200~1000)且孔径处于纳米级(10^{-9}m), 因此膜材质的选择及制备技术成为制备出高性能纳滤膜的关键。本文介绍了高分子纳滤膜的几种主要的制备工艺, 并概述了近年来国内外在高分子纳滤膜材质、制备方法以及所制膜性能及应用方面的研究进展

关键词:纳滤膜; 高分子膜; 膜材料; 膜制备技术

引言

高分子纳滤膜是近几年国内外竞相开发的新型分离膜, 其分离特性介于反渗透和超滤之间, 它的出现大大推动了膜技术及相关应用领域的发展, 并已在石化、生化和医药、食品、造纸、纺织印染等领域以及水处理过程中得到广泛应用。

商品化纳滤膜的材质主要是聚酰胺(PA)、聚乙烯醇(PVA)、磺化聚砜(SPS)、磺化聚醚砜(SPES)、醋酸纤维素(CA)等; 表 1 给出了它们的性能^[1]。

表 1 典型纳滤膜材质及其膜性能

膜材质	荷电	水通量/ ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$)	截留性能				膜公司	膜牌号
			NaCl		MgSO ₄			
			浓度	截留率	浓度	截留率		
PA	负电	25	0.2	45	0.2	97	膜技术公司(道化学)	NF-40
	两性	47	0.1	85	0.2	99	日本东丽	UTC-60
PVA	负电	62.5	0.2	50	0.2	98	日东电工	NTR7250
SPS	负电	500	0.5	10	0.5	9	日东电工	NTR7410
SPES	负电	92	0.5	50	0.5	32	日东电工	NTR7450
CA	中性	21	0.2	75	0.2	97	日本东丽	SC-2100

国内的纳滤膜研究工作起始于 80 年代末, 至今尚无商品化产品出现, 目前大都处在实验研究阶

基金项目:国家教育部科学技术重点项目;

作者简介:蒲通(1971—), 男, 甘肃兰州人, 硕士生, 助理工程师。1994 年毕业于北京化工大学化学工程系, 获工学学士学位, 同年毕业分配到中国石油兰州石化公司研究院, 从事化学工程领域的研究工作。1998 年考入华东理工大学化工学院攻读硕士学位, 导师为曾作祥教授, 主要研究方向为膜材料、膜制备、膜分离基础理论及其应用研究。已发表论文 4 篇, 申请发明专利一项;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

段,但作为一种新兴分离膜,由于对其确切的传质理论尚不清楚,而且随着应用领域的不断扩展及需求的不断增长,就需根据分离对象的性质来制得适用的纳滤膜,由于纳滤膜的截留分子量范围相对较窄(200~1000)且孔径处于纳米级,因此膜材质的选择及制备技术成为制备出高性能纳滤膜的关键,本文将从纳滤膜几种主要的制备方法入手对近年来国内外在这一领域的研究作一概述。

1 纳滤膜的制备技术

1.1 L-S 相转化法

L-S 相转化法是使均相制膜液中的溶剂蒸发,或在制膜液中加入非溶剂、或使制膜液中的高分子热凝固,都可使制膜液由液相转变为固相。用该法制备纳滤(NF)膜,关键是选择合适的膜材质、铸膜液配方(包括聚合物浓度、溶剂、添加剂种类及含量等)及铸膜工艺条件(包括蒸发温度及时间,相对湿度,凝胶浴组成和温度以及凝胶时间,热处理温度及时间等)。Hildenbrand 等^[2]用含有 70%~95%丙烯腈和 5%~30%其它非离子乙烯基或(甲)丙烯酸单体(特别是乙烯基乙酸盐)的共聚物为膜材质,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)或它与其它极性非质子传递溶剂混合作为溶剂,以 DMF-AcMNe₂ 的混合物及 DMSO-DMF 的混合物和水混合作为沉淀剂,采用 L-S 法制备了不对称丙烯腈共聚物 NF 膜。Ohya 等^[3]用 L-S 法研制了用于石油炼制的不对称芳香聚酰胺膜,铸膜液为 20(wt)%非和 18(wt)%聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液,铸膜液温度为 30℃~90℃,蒸发时间 1min~3min,在癸二酸二辛酯中热处理成膜,该膜的截留分子量为 170~400,其中截留分子量 170 的膜能有效的分离汽油和煤油。郭明选等^[4]制备了醋酸纤维素(CA)纳滤膜,并对活性艳红染料 X-3B(相对分子量 650)水溶液进行了分离性能研究。大连理工大学^[5]用聚(2,3-二氮杂萘酮)(PPESK)制备的耐高温 NF 膜具有良好的热、化学和机械稳定性,可对高温流体如纺织和染料工业废水进行处理,制膜条件为:温度 18℃,相对湿度 35%,蒸发时间 5s~25s,PPESK 浓度 10%~15%,添加剂浓度 12%~18%,水浴温度 6℃,凝胶时间 36h,采用 NMP 作溶剂,丁酮、乙二醇甲醚和乙醚作为添加剂,该膜可进行染料(相对分子量 600~900)的分离。扬少华等^[6]以带有酚酞基侧链的磺化聚芳醚砜(SPES-C)为膜材料,直接采用 L-S 法制得了对相对分子量(*MW*)>360 的荷负电染料有良好截留率的荷电型系列小孔超滤膜,并研究了不同溶剂-添加剂体系对膜性能的影响。此外, Galtseva 等^[7]制备了醋酸纤维素硫酸酯纳滤膜。

1.2 转化法

纳滤膜孔径介于反渗透膜和超滤膜之间,因此可以通过调节制膜工艺将反渗透膜表层疏松化或将超滤膜表层致密化来制备纳滤膜。如商品化的 NF40, NF50 和 SU200, SU600 纳滤膜既是从 NS-300 反渗透膜转化而来。高田更一等^[8]先制备小孔径的聚 β -氯苯乙炔(PPCA)超滤膜,再对该膜进行热处理和磺化制得 PPCA 纳滤膜,该膜在 0.4MPa 下对 PEG1000 的截留率达 94%,水通量为 54.2L/(m²·h)。此外, Tremblay 等^[9]等羧化聚砜超滤膜用酸处理可使膜孔径减小 10%~25%; Becker 等^[10]将聚丙烯腈超滤膜改性成荷电纳滤膜。

1.3 共混法

将两种或多种高聚物进行液相共混,通过共混改性在保持原有材料本身性能的同时,还可弥补原有材料性能的缺陷,并产生原有材料所不具备的优异性能。在相转化成膜时,关键是采用适宜的工艺条件来调节铸膜液中各组分的相容性差异,制出具有纳米级表层孔径的合金纳滤膜。周金盛等^[11~12]选用 CA 和三醋酸纤维素(CTA)共混材料,二氧六环和丙酮混合溶剂,顺丁烯二酸和甲醇混

合添加剂制成铸膜液,利用 L-S 法制备了不对称纳滤膜,该膜截留分子量在 200~600 之间,在 1.0MPa 下对 1000mg/L 的 Na_2SO_4 水溶液截留率为 85%~98%,透水率为 $(30\sim78)\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。刘淑秀等^[13]也采用 CA-CTA 混合纤维素为膜材料,丙酮、二氧六环为溶剂,酯类、胺类为混合双组分添加剂,采用 L-S 法制备了纳滤膜,在 1.0MPa 下对 100mg/L 的 MgSO_4 截留率为 90%~98%,对 1000mg/L 葡萄糖截留率为 90%~95%,透水率为 $(20\sim60)\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,1000mg/L 十二烷基苯磺酸钠的截留率为 96%~98%,透水率 $(20\sim40)\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,该膜适用于阴离子表面活性剂的分离。Cabasso 等^[14]先将聚苯醚溴化,再通过磷酸化制备了 PPOBrP(磷酸溴化聚苯醚),然后与 CA 共混制备了 CA/PPOBrP 合金纳滤膜,该膜经 90~95℃ 处理后对盐的截留率 >90%,水通量为 $(20\sim60)\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

1.4 荷电化法

通过荷电化法制得的膜在透水、耐压密性、抗污染性、物化稳定性及选择透过性等方面具有中性膜所不具备的优势。所制膜的性能受膜荷电密度大小的影响,可能的荷电密度为 $(0.5\sim2)\text{meq/g}$ ^[15~16]。荷电化法制备纳滤膜的方法^[17]主要有荷电膜材料直接成膜,含浸法、表面化学改性、界面或就地聚合法等。

1.4.1 荷电膜材料直接成膜 该方法通常是先制备荷电膜材料,如将膜材料用硫酸或氯磺酸磺化引入阴离子基团,以氯甲醚处理再季胺化引入阳离子基团等,然后用相转化法将荷电材料直接成膜,也可制成复合膜。夏冰等^[18]先制备了 SPES-C,再以它为荷电膜材料制备了孔径为 $(3\sim5)\text{nm}$,能分离分子量 300~700 的水溶性荷负电染料的纳滤膜,并研究了不同磺化度、不同溶剂、添加剂对膜性能的影响,该膜对天然紫苏色素提取液也具有较好的浓缩效果。何昌生等^[19]先制备了 SPES 膜材料,采用无机、有机添加剂,采用三组分、五组分体系在室温下用 L-S 法制备了截留分子量 1000~5000 的小孔径磺化聚砜超滤膜,对 $\text{V}_{\text{B}12}$ 有效好的截留率。此外,Jitsuhara 等^[16]用无水硫酸和磷酸三乙酯的络合物为磺化剂将聚砜磺化,再以它为膜材料,以 NMP 为溶剂,硝酸锂为溶胀剂,蒸发温度 $(45\sim65)^\circ\text{C}$,蒸发时间 $(45\sim60)\text{min}$,然后在冰水中凝胶制备了荷负电纳滤膜。阿部重光等^[20]用氯甲醚和氯化锌为催化剂,三乙胺为季胺化试剂将聚砜季胺化,然后用二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,硝酸锂为溶胀剂制备了荷正电纳滤膜。Guiver 等^[21]以活性锂化的中间体制备了羧化聚砜,并用此材料制备了纳滤膜。

1.4.2 含浸法 将基膜浸入含有荷电材料的溶液中,用热、光、辐射等方法使其交联成膜。鲁学仁等^[22]以聚偏氟乙烯(PVDF)为基膜,用胺与环氧化物合成的正电性高聚物为荷电剂,采用浸涂法制备了荷正电纳滤膜,该膜在 0.6MPa 下对 0.2% 的 Na_2SO_4 溶液脱除率为 50%~60%,水通量为 $(10\sim15)\text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$,对阴极电泳漆的截留率大于 95%,研究表明制膜条件对膜性能有较大影响,较佳的制膜条件是荷电剂浓度 1.0%~5.0%,含浸时间 1min~5min,反应温度 $60^\circ\text{C}\sim90^\circ\text{C}$,反应时间 5min~10min。鲁学仁等^[23]先合成了丙烯酸-丙烯腈共聚物(AA-CO-AN),再经转型和后处理制得丙烯酸-丙烯腈共聚物盐,然后以它为荷电膜材料,采用含浸法在聚砜酰胺(PSA)基膜上制备了负电性紧密型复合超滤膜,在 0.6MPa 下对自来水的脱盐率为 40%~50%,水通量为 $(5\sim10)\text{mL}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ 。此外,Hanza 等^[24]制备了磺化聚苯醚复合纳滤膜。龚承元等^[25]以混合纤维素酯微孔滤膜作基膜,天然多糖为荷电剂,用浸涂法制备了荷电微孔滤膜,并采用达旦黄(MW₆₉₅)作吸附用染料进行了研究,结果表明荷电剂浓度 0.6%~0.8%,交联剂浓度 $(0.05\sim0.20)\text{mol/L}$,交联温度 $(10\sim50)^\circ\text{C}$,制得的膜综合性能较好。

1.4.3 表面化学改性 先将带有反应基团的聚合物制成超滤膜,再与荷电试剂反应成荷电膜,或先制膜,再用合适的试剂处理膜表面,使膜上带上荷电基团。Miyama 等^[26]首先利用光化学接枝法

制备了非荷电聚丙烯腈接枝共聚物,然后以 DMF 作溶剂。DMSO/PVA 作添加剂,用 L-S 法成膜,再将制成的膜季铵化,制备了荷正电聚丙烯腈纳滤膜。Hicker 等^[27]将聚丙烯腈均(共)聚物和一种耐羟胺聚合物(如 PVC)的混合物制备的超滤膜与羟胺反应改性成荷电纳滤膜,用于重金属离子的分离。Chang 等^[28]将制备的聚砜膜用 4.5mol/L 发烟硫酸磺化,然后在 1.0mol/L HCl 中冷浸,用水漂洗后再浸入异丙醇/戊烷的混合液中 1h,最后浸入戊烷中 4h,制得磺化度 15%~50%的改性聚砜膜,可用于从脱沥青原油中分离正己烷。

1.5 复合法

复合法是目前使用的最多也是最有效的制备纳滤膜的方法,也是生产商品化纳滤膜品种最多,产量最大的方法^[29]。该方法就是在微孔基膜上复合上一层具有纳米级孔径的超薄表层。自 80 年代以来,国际上相继开发的商品纳滤膜系列主要有 NF, NTR, UTC, ATF, MPT, MPF, SU, Desal-5 及 A-15 膜等。所用材质按其超薄复合层的组成可分为以下几类^[30]:聚哌嗪酰胺类、磺化聚(醚)砜类、芳香聚酰胺类及混合型复合纳滤膜[超薄层由聚乙烯醇和聚哌嗪酰胺组成,或由磺化聚(醚)砜和聚哌嗪酰胺组成]。复合膜包括基膜的制备和超薄表层的制备及复合。

1.5.1 基膜的制备 常用的基膜材质有聚砜、聚醚砜、聚芳酯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚偏氟乙烯等。基膜的制备主要采用 L-S 相转化法,可由单一高聚物形成均相膜,如工业上最常用的聚砜超滤膜,也可采用两种或两种以上的高聚物经液相共混形成合金基膜,如含酞基聚芳醚酮与聚砜(PEKC/PSF)合金膜及 SPSF/PES 合金膜等。通常要求基膜有适当大小的孔密度、孔径及孔径分布、良好的耐压密性和物化稳定性。梁雪梅等^[31]分别以 PES、PES/磺化聚砜(SPSF)合金膜为基膜,分析了相容性对膜性能以及不同类基膜对界面聚合的影响,研究结果表明当 PES 中加入荷电化的聚砜后,有利于制备小孔径基膜,且以 PES/SPSF 为基膜通过界面缩聚反应制备的复合纳滤膜具有较好的脱盐率。

1.5.2 超薄表层的制备及复合 常用超薄表层的制备及复合方法主要有涂敷法、界面聚合法、就地聚合法、等离子体聚合法、动力形成法等^[32]。

(1)涂敷法 涂敷法就是将多孔基膜的上表面浸入到聚合物的稀溶液中,然后将基膜从溶液中拉出阴干或将高聚物制膜液涂刮到基膜上后,经外力将铸膜液压入基膜的微孔中,再经 L-S 相转化法成膜。该方法的关键是合理选择浸涂液组成及制膜工艺条件。夏永清等^[33]以无纺布增强的聚砜超滤膜为基膜,以 SPES 为膜材料,乙二醇甲醚为溶剂,聚乙二醇、乳酸等为添加剂构成浸涂液,制备了适宜于硫酸盐型咸水脱盐的耐氯复合半透膜。俞三传等^[34]也采用涂敷法制备了耐热、耐酸碱、耐游离氯的 SPES 复合半透膜,研究表明涂布稀溶液中 SPES 最佳含量为 0.5~1.5%(wt),致孔剂选用含量在 20%~30%之间的 1,4-丁二醇较好,同时加入少量的非质子极性溶剂(如 DMAC)可进一步提高膜的性能。此外,邢丹敏等^[35]也制备了磺化聚砜及聚酰胺复合纳滤膜。

(2)界面缩聚和界面缩合法 该方法是以 Morgan 的相界面聚合原理为基础,使反应物在互不相溶的两相界面处发生聚合成膜。一般方法就是将微孔基膜浸入亲水单体的含水溶液中,排除过量的单体溶液,然后再浸入某种疏水单体的有机溶液中进行液-液界面缩聚反应,再经水解荷电化或离子辐射,或热处理等过程在基膜的表面形成致密的超薄层,该法的关键是基膜的选取和制备及控制反应物在两相中的分配系数和扩散速度,这种制备方法的优点是,通过改变两种溶液中的单体浓度,可以很好地调控选择性膜层的性能。Schmidt 等^[36]在一支撑层上用一种羟烷基纤维素水溶液涂敷,然后与不溶于水的二醛交联制备了羟烷基纤维素醚为选择性分离层的复合纳滤膜,其分离层的厚度为(0.01~0.5) μm ,膜系统的操作温度大于 70℃;如用含 0.1%(wt)羟烷基纤维素水溶液涂敷

在不对称聚醚酰亚胺支撑膜上,在70℃下用戊二醛交联120min,所制膜的截留分子量为300~2000。Kumano等^[37]以多功能的聚酰胺成型单体在聚砜中空纤维微孔支撑层上通过界面聚合制备了聚酰胺复合NF膜,复合层纤维表面含有碳氟化合物或全氟烷基基团。宋玉军等^[38]采用界面聚合在聚砜基膜上分别用两种多元胺和多元酰氯反应成膜,然后经高温等后处理制备了低压(0.3MPa)下具有高脱盐率和水通量的两种复合纳滤膜。梁雪梅等^[39]分别以PES及SPSF/PES合金膜为基膜,以二元酚BPA和二元酰氯(间苯二甲酰氯和对苯二甲酰氯)为界面缩聚的体系制备了聚芳酯复合纳滤膜,该膜在0.2MPa下水通量为1.99L/(m²·h),NaCl截留率在90%以上,对有机染料分子酸性大红GR(MW556)和酸性墨水兰G(MW799)的截留率分别为82.1%和93%。此外,Tomaschke等^[40]在一微孔基膜上以每摩尔含≥2胺功能基团的单体聚胺反应剂和一种能与胺反应的每摩尔含2个酰基卤基团以上的单体多功能芳族或环烷烃酰基卤通过界面聚合制备了聚酰胺NF膜;Pasternak^[41]在100℃~150℃下通过热交联(交联时间10min~20min)制备了表层由马来酞酐和聚脂肪族萘烯(如别罗勒烯)构成的NF膜,用于从脱蜡油中分离脱蜡溶剂;Sartori等^[42]在大于100℃下通过热交联制备了氟化聚烯烃膜,用于从饱和烃中分离芳香烃,所用的氟化聚烯烃均聚物包括聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚三氟乙烯;McKechnie等^[43]制备了硝酸纤维素及聚偏氟乙烯NF膜,用于含油废水的处理。Schubert等^[44]制备了热交联的亲水性纤维素醚/聚丙烯腈或聚醚酰亚胺复合纳滤膜,用于有机混合物中有机分子的分离;制备的疏水性硅氧烷/聚偏氟乙烯复合膜,其选择性硅氧烷表层是用电子束辐射交联而成。Hodgdon等^[45]在微孔聚砜、聚醚砜或聚偏氟乙烯基膜上用哌嗪和聚酰胺与多功能反应剂通过界面聚合制备了酰胺-胺共聚物NF膜。

界面缩合是将基膜浸入聚合物的预聚体稀溶液中,取出并排除过量的溶液,然后再浸入交联剂的稀溶液中进行短时间的界面交联反应,最后取出加热固化。Lang等^[46]将聚乙烯醇溶液涂敷在聚砜超滤膜上,排干后与含有羟基丁二酸交联剂及乙酸催化剂的交联剂溶液接触,然后将涂层的膜放入炉中在一定温度和时间下交联,制成负电改性聚乙烯醇薄层复合膜,其中交联剂溶液中羟基丁二酸浓度为(2.5~3)% (wt),交联温度80℃~100℃,交联时间6min~10min。Kim等^[47]将聚砜支撑层浸入用钙部分中和的聚丙烯酰胺己酸和聚乙二醇(PEG200)的乙醇水溶液中,PEG中的OH基团与酸部分反应形成酯基交联,除去膜表面的液体后在室温下干燥5h,再在真空130℃固化7h,制成的膜对PEG1000的截留率大于90%。Colquhoun等^[48]合成了一种新型亲水性的聚叶立德(poly ylids),这种化合物的分子链呈刚性,容易交联并含有亲水性基团,可在超滤膜上通过界面缩合制成聚叶立德复合纳滤膜,研究表明膜的性能与支撑的底膜性质有很明显的关系,如以聚醚砜超滤膜(MW10000)为支撑层,对NaCl的脱除率为50%,截留分子量为380,以聚砜超滤膜为支撑层,则脱盐率为83%,截留分子量降至300。Jegal等^[49]用PVA、藻酸钠(SA)、脱乙酰壳聚糖(chitosan)为膜材料,戊二醛为交联剂制备了对称的均相NF膜,具体方法是将含有5%(wt)的PVA、PVA-SA(95/5)或PVA-chitosan(95/5)及含有5%(vol)戊二醛的聚合物溶液浇铸后在室温下干燥24h,然后在含有1%(vol)盐酸(作为室温下的催化剂)的异丙醇-水混合物中进行不同时间的交联,将膜置于室温下蒸馏水中24h以移去膜中未反应的戊二醛,防止进一步交联,测试前将膜保存在水中防止结晶,制得的膜对PEG-600和异丙醇有很好的截留率。

(3)就地聚合 就地聚合又称单体催化聚合,它是将基膜浸入含有催化剂并在高温下能迅速聚合的单体稀溶液中,取出基膜,除去过量的单体稀溶液,在高温下进行催化聚合反应,再经适当的后处理,得到具有单体聚合物超薄层的复合膜。Sforca等^[50]首先在不对称多孔PVDF支撑层上涂敷一薄层(<1μm)聚醚-聚酰胺嵌段共聚物,制备了截留分子量800~4500,水通量(23~94)L/(m²·h·

MPa)的致密亲水性复合膜,然后在这种膜的顶层进行就地聚合反应制成聚酰胺为膜表层的 NF 膜,如在 PVDF 为支撑层的氧化乙烯-酰胺嵌段共聚物致密表层上通过缩聚反应制成截留分子量小于 600,水通量 $30\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ 的复合纳滤膜。

2 结束语

(1) L-S 相转化法是制备纳滤膜的较为简单的方法,但是有成效的制备小孔径的膜材料较少,同时相转化法制备的膜不具有优越的渗透通量,单纯靠改进制膜工艺来减小致密表层厚度及解决过渡层压密也受到限制。

(2) 与转相膜相比,复合膜具有更高的自由度,可以针对活性层和支撑层各自需要促进的性能分别进行优化,因此具有高的分离性能及渗透通量,且可以采用不同的方法制备超薄表层,其中界面聚合是目前最有效的制备纳滤膜的方法,商品化的纳滤膜大多采用此方法。

(3) 用荷电化法制备的纳滤膜具有优异的性能,因此成为制备纳滤膜的重要方法,已商品化的纳滤膜多数为荷电膜。

(4) 纳滤膜的各种制备方法之间相互联系,在具体应用中为制得性能优异的纳滤膜,常需结合使用。

参考文献:

- [1] Naylor T de V. Polymer Membranes. New York: The Smart Chemical Company, 1996.
- [2] Hildenbrand K, Dhein R, Ebert W, et al. DE, 4325650, 1994.
- [3] Ohya H, Okazaki I, Aihara M, et al. J Membr Sci, 1997, 123(1): 143.
- [4] 郭明远, 杨牛珍. 水处理技术, 1996, 22(2): 97.
- [5] Jian Xigao, Dai Ying, He Gaohong, et al. J Membr Sci, 1999, 161(1~2): 185.
- [6] 杨少华, 董声华, 金龙秀, 等. 水处理技术, 1993, 19(3): 138.
- [7] Galtseva O V, Grishin E P, Nosova L I, et al. RU, 2047622, 1995.
- [8] 高田更一, 等. 高分子论文集, 1988, 45(1): 47.
- [9] Tremblay A Y, Tam C M, Guiver M D. Ind Eng Chm Res, 1992, 31: 834.
- [10] Becker M, Eisold C H, Hicke H G, et al. Abstracts Posters. In: ICOM '93. Heidelberg: August 30-September 3, 1993.
- [11] 周金盛, 陈观文. 膜科学与技术, 1999, 19(1): 34.
- [12] 周金盛, 陈观文. 膜科学与技术, 1999, 19(2): 22.
- [13] 刘淑秀, 姚仕仲, 郑大威, 等. 膜科学与技术, 1997, 17(2): 20.
- [14] Cabasso I, Tran C N. J Appl Polym Sci, 1979, 23(9): 2967.
- [15] Ikeda K, Nakano T, Ito H, et al. Desalination, 1988, 68(1): 109.
- [16] Jitsuhara I, Kimura S J. J Chem Eng Japan, 1983, 16(5): 389.
- [17] 高从阶, 鲁学仁, 莫剑雄. 水处理技术, 1987, 13(3): 140.
- [18] 夏冰, 董声华, 金秀龙, 等. 水处理技术, 1992, 18(2): 75.
- [19] 何昌生, 孙雪雁. 水处理技术, 1998, 24(5): 265.
- [20] 阿部重光, 伊达正纯, 川喜田哲哉. 日本公开特许公报, 1987.
- [21] Guiver M D, Tam C M. Macromol, 1992 Invited Lect. In: IUPAC Int. Symo. Macromol, 34th. 1992, 473.
- [22] 鲁学仁, 高从阶, 张建飞, 等. 膜科学与技术, 1994, 14(2): 22.
- [23] 鲁学仁, 高从阶, 王更珍. 水处理技术, 1997, 23(1): 1.
- [24] Hamza A, Chowdhury G, Matsuura T, et al. Abstracts Posters. In: ICOM '93. Heidelberg: August 30-September 3, 1993.
- [25] 龚承元, 苏建勇, 朱孟府. 水处理技术, 1998, 24(2): 83.

- [26] Miyama H, Tanaka K, Nosaka Y, et al. J Appl Polym Sci, 1988, 36(4):925.
- [27] Hicker H G, Becker M, Paul D, et al. DE, 4427736, 1996.
- [28] Chang Y A, Kulkarni S S, Funk E W. Us, 4595507, 1986.
- [29] Petersen R J. J Membr Sci, 1993, 83(1):81.
- [30] 俞三传, 高从阶, 张建飞. 水处理技术, 1997, 23(3):139.
- [31] 梁雪梅, 陆晓峰, 刘光全 等. 华东理工大学学报, 1999, 25(3):297.
- [32] 高以煊, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989, 106.
- [33] 夏永清, 高从阶, 鲁学仁. 水处理技术, 1993, 19(4):197.
- [34] 俞三传, 高从阶, 鲁学仁, 等. 膜科学与技术, 1995, 15(2):31.
- [35] 邢丹敏, 张伟, 孙同升, 等. 杭州: 第二届全国膜与膜过程学术报告会, 1996.
- [36] Schmidt M, Reinemann K-V. DE, 19545701, 1997.
- [37] Kumano A, Oguro H, Hayashi T. FR, 2723856, 1996.
- [38] 宋玉军, 刘福安, 赵晨阳, 等. 北京化工大学学报, 1999, 26(3):38.
- [39] 梁雪梅, 陆晓峰, 梁国明, 等. 上海市化学化工学会膜技术及应用专业委员会年会论文集, 1998, 43.
- [40] Tomaschke J E. US, 5922203, 1999.
- [41] Pasternak M. US, 5234579, 1993.
- [42] Sartori G, Ho W S W, Noone R E, et al. US, 5396019, 1995.
- [43] McKechnie M T, Thompson D G. EP, 188119, 1986.
- [44] Schubert R, Schmidt M, Beaker A, et al. F&S Fitttr Sep, 1998, 12(2):64.
- [45] Hodgson R B, Mass C. US, 5152901, 1992.
- [46] Lang K, Chowdhury G, Matsuura T, et al. J Colloid Interface Sci, 1994, 166(1):239.
- [47] Kim H T, Park J K, Lee K H. J Appl Polym Sci, 1996, 60(11):1811.
- [48] Colquhoun H M, Lewis A L. Polymer, 1995, 36(2):443.
- [49] Jegal J, Lee K-H. J Appl Polym Sci, 1999, 72(13):1755.
- [50] Sforca M L, Nunes S P, Peinemann K-V. J Membr Sci, 1997, 135(2):179.

The Preparation Technique of Polymeric Nanofiltration Membrane

PU Tong, ZENG Zuo-xiang

(Institute of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Nanofiltration (NF) is a novel type of pressure-driven filtration process with membranes whose molecular weight cut-off (MWCO) lie between reverse osmosis membranes and ultrafiltration membranes, i.e. range between 200 and 1000 g/mol, and NF membranes have nanopore radius (10^{-9} m), so the selection of membranes material and preparation technique become the key to manufacture NF membranes with high properties. In this paper, several of main preparation techniques of polymeric NF membranes including L-S phase separation way, transition way, co-blending way, charging way and composite way were introduced, the research on the material, preparation methods of polymeric nanofiltration membranes and its performance and application in recent years were also reviewed.

Key words: Nanofiltration membrane; Polymeric membrane; Membrane material; Membrane preparation technique