

·综述·

耐温高分子纳滤膜研究进展

张子璐¹ 张佳佳² 李万隆¹ 林婉婷¹ 范红雨¹ 罗小威¹ 梁松苗^{2*} 万灵书^{1*}

(1. 浙江大学高分子科学与工程学系, 膜与水处理技术教育部工程研究中心, 杭州 310058;
2. 沃顿科技股份有限公司, 贵阳 550018)

摘要: 耐温高分子纳滤膜在较高操作温度下具有稳定的分离性能, 可应用于化纤、医药和食品等领域的分离纯化过程。本文总结了部分商品化纳滤膜的主要指标包括产水量、截留率和最高使用温度, 综述了耐温高分子纳滤膜的制备方法、材料特性和应用领域等方面的最新进展。重点介绍了如何通过制备耐高温基膜、设计合成新型分离层、引入纳米材料、增强界面反应以及调控界面聚合条件等策略来增强高分子纳滤膜的热稳定性。最后, 对耐温高分子纳滤膜的研究进行了总结和展望。

关键词: 纳滤膜; 耐高温; 相转化; 界面聚合

Recent Progress in Thermally Resistant Polymer Nanofiltration Membranes

ZHANG Zi-lu¹, ZHANG Jia-jia², LI Wan-long¹, LIN Wan-ting¹, FAN Hong-yu¹,
LUO Xiao-wei¹, LIANG Song-miao^{2*}, WAN Ling-shu^{1*}

(1. MOE Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment Technology, Department
of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
2. Vontron Technology Co, Ltd, Guiyang 550018, China)

Abstract: Thermally resistant polymer nanofiltration membranes exhibit stable separation performance under high-temperature conditions, which can be applied in various fields. This review summarizes the maximum operating temperature of some commercial nanofiltration membranes and the recent progress in the preparation methods, material characteristics, and applications of thermally resistant polymer nanofiltration membranes. This article emphasizes strategies for enhancing the thermal stability of polymer nanofiltration membranes, including the preparation of thermally resistant substrates, the design and synthesis of novel separation layers, the incorporation of nanomaterials, the enhancement of interfacial reactions, and the regulation of interfacial polymerization conditions. Additionally, some future development directions are proposed.

Keywords: Nanofiltration membrane; Thermal resistance; Phase inversion; Interfacial polymerization

引用: 张子璐, 张佳佳, 李万隆, 林婉婷, 范红雨, 罗小威, 梁松苗, 万灵书. 耐温高分子纳滤膜研究进展. 高分子通报, 2025, 38(4), 535–545.

Citation: Zhang, Z. L.; Zhang, J. J.; Li, W. L.; Lin, W. T.; Fan, H. Y.; Luo, X. W.; Liang, S. M.; Wan, L. S. Recent progress in thermally resistant polymer nanofiltration membranes. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 535–545.

高分子功能薄膜专题; 2024-08-05 收稿, 2024-09-05 录用, 2024-10-08 网络出版

基金项目: 国家重点研发计划(项目号 2023YFB3810500)

* 通信联系人: 梁松苗, E-mail: liangsongmiao@vontron.com; 万灵书, E-mail: lswan@zju.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.226

膜分离作为一种低能耗、高效率的分离过程已被广泛应用于海水淡化、污水处理、气体分离和工业分离等领域^[1~5]。在压力驱动膜分离过程中,根据膜孔径或分离物质的大小可以将膜分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜和反渗透膜。其中,纳滤膜能够有效截留水体中的二价盐离子和大多数有机物,同时渗透阻力和运行能耗远低于反渗透膜^[5~7]。因此,纳滤膜自20世纪80年代被发明以来便得到了广泛的研究。目前大部分商品化的高分子纳滤膜在常温分离过程中表现出优异性能,但在高温环境下,其稳定性和耐用性显著下降,表现出热老化、机械强度不足以及分离性能衰退等问题。特别是在化纤、医药和食品加工等领域中,高温分离对纳滤膜的要求更为严格,这对高分子纳滤膜提出了新的挑战^[8,9]。目前广泛应用的高分子纳滤膜由于其固有的化学和结构特性,随着料液温度升高,高分子链热运动加快,自由体积增大,膜孔径发生变化,截留性能可能大幅衰减,因此在实际分离过程中操作温度通常被限制在50℃以下^[10]。因此,研发能够在高温条件下长期稳定运行的高分子分离膜成为当前研究的重点之一,这不仅有助于提高分离效率,降低能耗,还能增强工艺灵活性^[11,12]。

通常认为,耐温高分子纳滤膜应具备以下特点:(1)操作温度高于50℃时稳定性好,性能衰减率较低,能够适用于大多数高温体系的分离;(2)具有良好的可加工性,易于实现规模化制备;(3)化学稳定性佳,具有合适的耐酸碱性能;(4)抗污染性能较好,可降低膜清洗频率。其中前两点尤为重要,是耐温高分子纳滤膜必须具备的基本条件。近年来耐温高分子纳滤膜逐渐得到产业界和学术界的共同关注,相关研究工作不断涌现。本文总结了耐温高分子纳滤膜的研究现状和重要进展,首先总结了部分商品化纳滤膜的相关信息及其建议使用温度范围,进而重点介绍了相转化法和界面聚合法制备耐温纳滤膜的最新研究进展(图1),最后进行了总结和展望,期望为耐温高分子纳滤膜的进一步发展与应用提供参考。

1 商品化纳滤膜的现状

由于纳滤膜具有应用场景丰富多样的特点,设计制备兼具优异高温分离性能和服役稳定性的纳滤膜是产业界和学术界关注的重点之一。表1

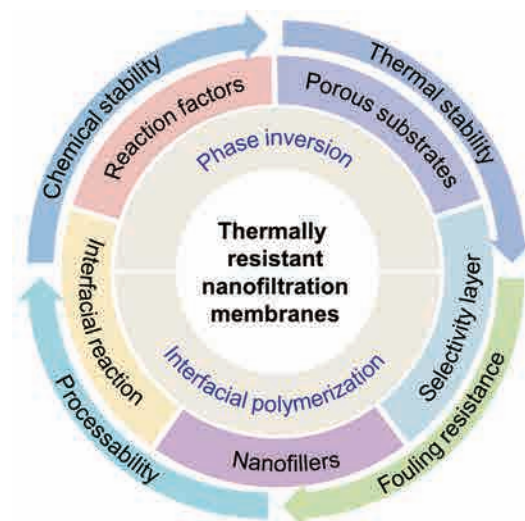


图1 耐温纳滤膜的制备方法与性能

Figure 1 Preparation and advantages of thermally resistant nanofiltration membranes

总结了部分代表性商品化纳滤膜的现状。可以发现大多数纳滤膜的进料液温度均被建议在45℃或50℃以下,仅有极少数纳滤膜的最高使用温度能达到70℃。针对更高温料液(如70~85℃)的分离应用,还需要进一步研究和开发。

2 相转化法制备耐温高分子纳滤膜

相转化工艺最早由Loeb和Sourirajan于20世纪60年代引入到分离膜的制备中来,目前已成为大多数商用膜制备的常用方法。相转化法因其工艺简便、膜结构可调、膜性能易控和制膜材料普适性强等优点而被广泛应用于分离膜制备^[8,13,14]。相转化法通常将高分子溶解于溶剂中形成均匀溶液,然后通过溶剂的挥发或者溶剂在非溶剂中的扩散使得高分子经历相转化过程,从而形成具有特定孔结构的分离膜材料^[15,16]。

为了制备耐温纳滤膜,通常应选择具有较好耐温性能的高分子作为成膜原料,如聚醚砜和聚酰亚胺等。制膜的关键步骤包括:(1)溶液配制:选择合适的溶剂形成均匀的成膜溶液;(2)相转化:通过调节溶剂的挥发速率或者溶剂在非溶剂中的扩散速率,控制溶液体系的相转化过程,这一步决定了膜的孔结构和形态;(3)固化:溶剂挥发或者扩散完成后即得到固态的膜;(4)后处理:初生态膜往往还需要经历后处理步骤,如烘干和热处理,以进一步提高膜的耐高温能力和分离性能。通过精确控制相转化过程可以调节膜的孔结构和

表1 部分商品化纳滤膜及其最高使用温度

Table 1 Some commercial nanofiltration membranes and the maximum operating temperature

品牌	型号	产水量 GPD	截留率 (%)	检测压力 (psi)	最高温度 (°C)
陶氏 (DOW)	XC-N	8200 (31.0)	99.20 (MgSO ₄)	70	45
	NF270	12500 (47.0)	97.00 (MgSO ₄)	70	45
	NF90	10000 (38.0)	98.70 (MgSO ₄)	70	45
威立雅 (GOW)	DK-F30	8100 (30.6)	98.00 (MgSO ₄)	110	50
	DL-F30	10200 (38.6)	96.00 (MgSO ₄)	110	50
	HL-F30	13000 (49.1)	98.00 (MgSO ₄)	110	50
	HP-F30	13000 (49.1)	98.00 (MgSO ₄)	110	50
	DURATHERM HWS-NF	102009 (38.6)	96.00 (MgSO ₄)	110	50
	DURATHERM EXL NF-HR1	6300 (23.8)	98.80 (MgSO ₄)	225	70
	DURASALT NF 8040F	11150 (43.9)	96.00 (MgSO ₄)	110	50
	DURACID NF 8040F35	2050 (7.8)	98.00 (MgSO ₄)	110	70
海德能	ESNA4-LD	11500 (43.5)	99.00 (MgSO ₄)	100	45
	HYDRACo Re10-LD	16200 (61.2)	5~30 (NaCl)	50	45
	HYDRACo Re50-LD	17200 (65.1)	40~65 (NaCl)	140	45
	HYDRACo Re70pHT	4800 (18.1)	87 (NaCl)	165	70
东丽	TM620N-400	8500 (32.3)	97.00 (MgSO ₄)	75	45
	THN20H-400C	12000 (45.4)	95.00~99.00 (MgSO ₄)	75	45
	NE8040-40	12000 (45.4)	20~40 (NaCl); 99 (MgSO ₄)	75	45
	NE8040-SRM	7500 (28.4)	99.50 (MgSO ₄)	75	45
科氏 (Koch)	TFC-8923S-400	9000 (34.1)	99.00 (MgSO ₄)	80	45
	TFC-8723S2-400	12000 (45.4)	10~30 (NaCl); 97.00 (MgSO ₄)	55	45
	8040MPS-34-NY	10900 (41.2)	95 (葡萄糖)	440	70
	8040MPS-36-NY	36250 (137)	30 (葡萄糖)	440	70
碧水源	DF8040-R30	10000 (37.9)	97.00 (MgSO ₄)	70	45
	DF8040-R90	6500 (24.6)	97.00 (MgSO ₄)	70	45
沃顿科技	VNF-1	10000 (37.9)	≥96.00 (MgSO ₄)	100	45
	VNF-2	10000 (37.9)	≥96.00 (MgSO ₄)	100	45
	VNF-8040K	10000 (37.9)	98.00 (MgSO ₄)	100	45
	Acidstab NF-8040	4100 (18.9)	≥96.00 (MgSO ₄)	110	50
	Alkalistab NF-8040	4000 (18.4)	≥96.00 (MgSO ₄)	110	50

形态,从而增强纳滤膜的耐温性能,但成膜材料的本征性质对其耐温性能具有决定性影响。例如,聚芳醚酮(PEEK)和含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚腈酮(PPENK)等高分子具有出色的热稳定性,然而工业级的聚芳醚酮通常为疏水和半结晶聚合物,在常见的极性非质子溶剂中溶解度差,难以通过相转化法制膜;聚酞嗪酮醚腈酮由刚性酞嗪酮和芳香结构组成,具有良好的热稳定性和一定的溶解性,然而,亲水性取代基的缺乏导致此类材料的疏水性较强,制成的分离膜容易被污染。因此,设计合成兼具耐高温性能和良好亲水性的高分子极为重要。

大连理工大学团队在该领域开展了系统的

工作,合成了一系列耐温成膜高分子。他们在2001年就提出了将耐热等级最高的聚醚砜酮(PPESK)用于制备耐温分离膜,通过将磺化聚醚砜酮(SPPESK)刮涂在聚醚砜酮超滤基膜表面,制得了复合膜。随着复合膜在100 °C沸水中浸泡处理时间的延长,其水通量和脱盐率均有提升,表明该复合膜具有较好的耐温性^[17]。在磺化聚醚砜酮的基础上,该团队研发了机械性能更好的磺化聚芳醚砜材料,并用于制备耐温复合分离膜。以聚醚砜超滤膜为支撑层、磺化杂萘联苯共聚醚砜(SPPBES)为分离层材料,制备了复合纳滤膜^[18]。当操作温度由20 °C升高到95 °C时,由于SPPBES分子中的二氮杂萘酮等芳香结构在高

温下稳定,复合膜的脱盐率仅下降2%左右。为了进一步提高膜的耐温性能,该团队在杂萘联苯聚醚砜酮基膜表面涂覆3种具有不同酞嗪酮含量的磺化聚芳醚砜(图2),制备了纳滤膜^[19],并研究

了酞嗪酮含量对复合膜耐温性能的影响,结果表明结构中酞嗪酮含量高的分子链运动和复合膜的结构变化受限程度更高,因此具有更好的热稳定性。

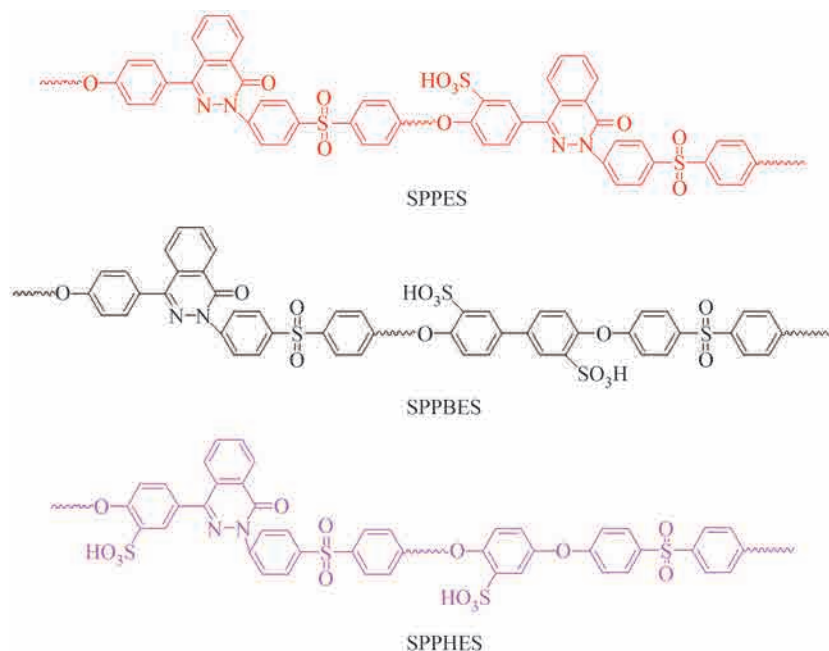


图2 SPPES、SPPBES 和 SPPHES 的结构式^[19]

Figure 2 Chemical structures of SPPES, SPPBES and SPPHES^[19]

3 界面聚合法制备耐温纳滤膜

复合纳滤膜通常包括无纺布支撑层、多孔基膜层以及选择性分离层。分离层可以采用界面聚合、浸涂和层层自组装等方法制备,其中界面聚合法凭借其制备工艺简便、反应条件温和、操作便利、合成效率高等优势成为了目前制备复合纳滤膜最常用的方法^[20]。界面聚合通常是将亲核反应物(如胺类单体)和亲电反应物(如酰氯单体)分别溶解在两种互不相溶的溶剂中,这两种单体溶液在多孔基膜表面形成两相界面,以此界面作为反应区域,胺类单体扩散到有机相中,与酰氯单体发生聚合反应形成薄而均匀完整的选择性分离层^[21]。薄层复合膜的多层次结构也决定了其高温分离性能受到多重因素的影响。一方面,多孔基膜的孔径、亲水性、荷电性和粗糙度等性质会影响复合膜的结构和耐温性;另一方面,由界面聚合合成的选择性分离层在高温料液作用下的形态结构变化将直接决定其分离性能。因此,近年来研究者通过制备耐温基膜、设计合成新型分离层、引入纳米材料、增强界面反应和调控界面聚合条

件等方法限制高温对膜结构的影响,从而提高膜的高温分离性能。

3.1 制备耐温基膜

多孔基膜的耐温性对复合膜的高温分离性能具有显著影响。这是由于多孔基膜和分离层紧密连接在一起,基膜的任何应力变化都会影响到分离层。在高温分离中,基膜受热膨胀会产生较大的拉伸应力,而只有纳米级厚度的分离层难以承受相应的应力变化,分离层由此产生的缺陷将直接导致其性能显著下降^[22]。因此,提高基膜在高温下的结构稳定性对提升复合膜的耐温性能具有重要影响。

制备耐温复合分离膜常用的基膜材料如表2所示^[23~29]。聚砜(PSf)超滤膜是薄层复合膜的常用基膜之一,虽然具有较高的玻璃化转变温度(190 °C)、优异的化学稳定性和机械强度,但分子链中有限的刚性结构难以满足高温分离的需求。为了进一步提高基膜的耐温性,近年来研究者通过设计合成多苯环高分子,制备了多种新型耐温基膜。作为一种含有二苯基砜和二苯基酮单元

表2 耐温薄层复合纳滤膜常用的基膜高分子种类

Table 2 Substrates for thermally resistant nanofiltration membranes

高分子	简称	结构式
Polyethersulfone	PES	
Polysulfone	PSf	
Polyetherimide	PEI	
Poly(<i>m</i> -phenylene isophthal amide)	PMIA	
Poly(phthalazinone ether amide)	PPEA	
Poly(phthalazinone ether sulfone ketone)	PPESK	
Poly(phthalazinone ether nitrile ketone)	PPENK	
Poly(phthalazinone biphenyl ether sulfone)	PPBES	

的共聚物,聚醚砜酮具有更高的玻璃化转变温度(约284℃)。Wei等^[23]以这一新型高分子作为基膜并采用界面聚合法制备薄层复合膜,研究了基膜结构对复合膜热稳定性的影响。对聚砜和聚醚砜酮基膜的分离性能进行比较后发现,随着温度升高,聚砜膜的截留率显著降低,而聚醚砜酮膜仅略微下降;进一步采用相同的界面聚合工艺制备相应的复合纳滤膜,聚醚砜酮复合膜的热稳定性更好。聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)作为一种重要的芳香族聚酰胺,具有优异的热稳定性和力学性能,Chen等^[30]以此类膜为基膜,采用界面聚合法制备了一种新型薄层复合纳滤膜,当料液温度从25℃升高到90℃时,复合膜的通量增加至3倍,对染料和无机盐的截留均保持稳定,长期高温分离实验亦证实该纳滤膜具有出色的热稳定性。

3.2 设计合成新型分离层

复合膜分离层的性能受到其分子结构和聚集态的影响,选择不同的界面聚合单体可调控分离层的结构和性能^[10,31]。当前最常用的纳滤膜界面

聚合体系分别以哌嗪和均苯三甲酰氯为水相和油相单体。由于哌嗪形成的聚酰胺层的刚性较弱,温度升高时,高分子链运动较为剧烈,自由体积增大且孔膨胀,导致截留率下降,制得的复合膜通常不利于高温分离。

为了研究分离层结构对复合膜热稳定性的影响,Wei等^[23]分别采用脂环族哌嗪、芳香族间苯二胺和脂肪族1,2-二亚甲二胺与均苯三甲酰氯聚合,在聚醚砜酮基膜表面制备了三种不同结构的聚酰胺分离层,结果发现分离层的热稳定性与聚合单体的刚性相关,热稳定性顺序为芳香族>脂环族>脂肪族。Han等^[27]采用三聚氰胺和均苯三甲酰氯在聚醚砜酮亚胺超滤基膜表面进行界面聚合制备复合膜,结果表明复合膜具有较好的耐温性和耐氯性;当料液温度从18℃升高至95℃,通量增加约3倍,而对Na₂SO₄的截留没有下降。此外,引入多芳环胺类单体也可提高复合膜的耐温性能,多苯环刚性结构使得该类膜在操作温度为25~70℃时都表现出良好的稳定性^[32]。

目前,界面聚合大多集中于聚酰胺体系,然而酰胺键本身固有的结构不稳定性导致此类薄膜在高温或强极性非质子性溶剂中的稳定性较差。因此,为了进一步提高复合膜的耐温性能,有必要考虑开发更优越的界面聚合体系。聚脲一般由异氰酸酯和多胺单体聚合而成,具有优异的耐溶剂性、热稳定性和耐酸性。Xin等^[33]通过提高烷烃-离子液体界面的反应温度,基于四(4-氨基苯基)甲烷和甲苯二异氰酸酯的界面聚合制备了一种全芳香族聚脲复合膜。相比于传统聚酰胺中较弱的单齿氢键,聚脲网络中存在强双齿氢键,能够进一步提高薄膜在高温或有机溶剂条件下的稳定性。受酯类化合物高氧化稳定性的启发,Xu等^[34]采用邻苯二噁酮双酚单体与均苯三甲酰氯在多孔基膜上通过界面聚合制备了聚芳酯纳滤膜;得益于分离层中的酯键和强位阻,该纳滤膜不仅具有优异的耐氯性,也表现出良好的耐热性,在95℃下仍能维持稳定的分离性能。

除了界面聚合,表面沉积等方法也被用于制备复合纳滤膜的分离层^[35-37]。在分子基膜表面引入无机材料直接作为分离层,可以有效提高复合膜的耐温性能。Lin等^[38]在聚醚砜基膜表面沉积氮化碳纳米线制备了复合纳滤膜(图3),作者发现采用聚乙烯亚胺对氮化碳纳米线进行修饰并经交联处理可以制得耐温纳滤膜。这一新型纳滤膜通量较高,对染料和一价盐的选择性超过300,在

染料脱盐领域具有应用前景,且表现出优异的耐温性能。

3.3 引入纳米材料

在薄层复合膜的分离层中掺杂无机纳米材料合成薄层纳米复合膜,也是改善复合膜耐温性和力学性能的有效方法^[39,40]。常见的纳米材料包括二氧化硅、二氧化钛、氧化石墨烯、氮化硼、二硫化钼和金属有机框架等材料的纳米颗粒、纳米线或纳米片^[10,41-45]。无机纳米材料的加入可以有效限制高分子链的运动,削弱薄膜在高温下的形变,提高其热稳定性。值得注意的是,薄层纳米复合膜中高分子和无机填料的相容性是一个不可忽视的问题。相容性较差则两者的界面处势必会形成缺陷,从而劣化复合膜的分离性能;在高温分离过程中,高分子和无机材料膨胀系数的差异可能进一步加剧这一现象。因此,提高无机纳米材料和高分子的界面相容性显得尤为重要。通过表面改性来增强无机纳米材料与高分子的界面黏附力可以有效提高复合膜整体的耐温性能。

为了改善纳米材料与高分子之间的相容性,Khorshidi等^[46]开发出一种制备薄层纳米复合反渗透膜的新策略,即通过双相溶剂热反应法在有机溶剂庚烷中合成二氧化钛纳米颗粒并同时实现表面功能化(图4),在庚烷中均匀分散的纳米颗粒在界面聚合过程中被包裹于聚酰胺薄膜中,提高了复合膜的热稳定性和抗污染性能。Rajacian等^[47]

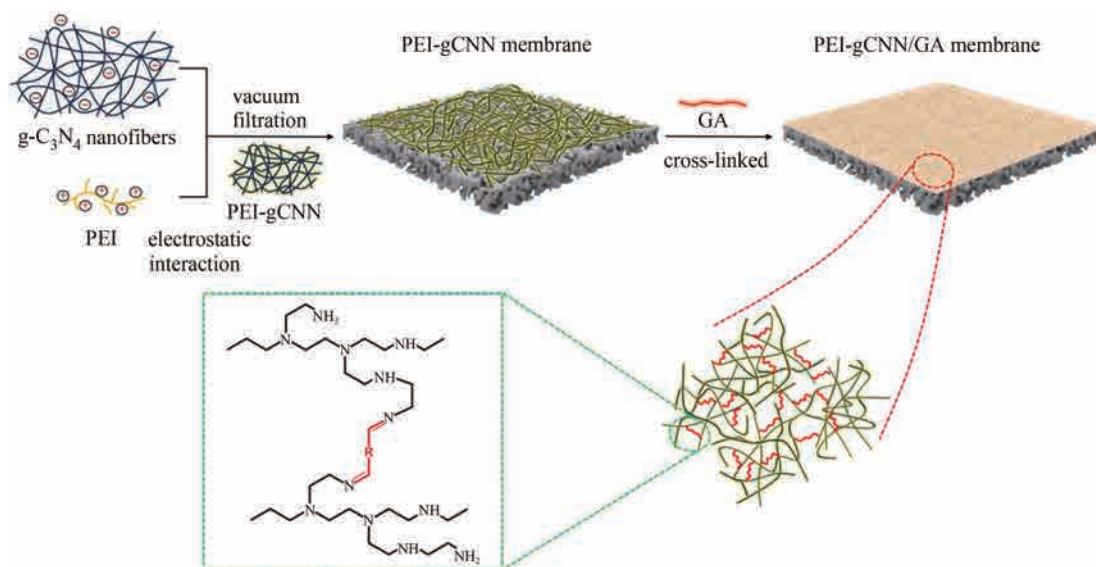


图3 基于氮化碳纳米线制备耐温复合纳滤膜的示意图^[38](2024 Elsevier 版权许可)

Figure 3 Scheme of the preparation of PEI-gCNN/GA membranes (Reprinted with permission from Ref. [38]; Copyright 2024 Elsevier)

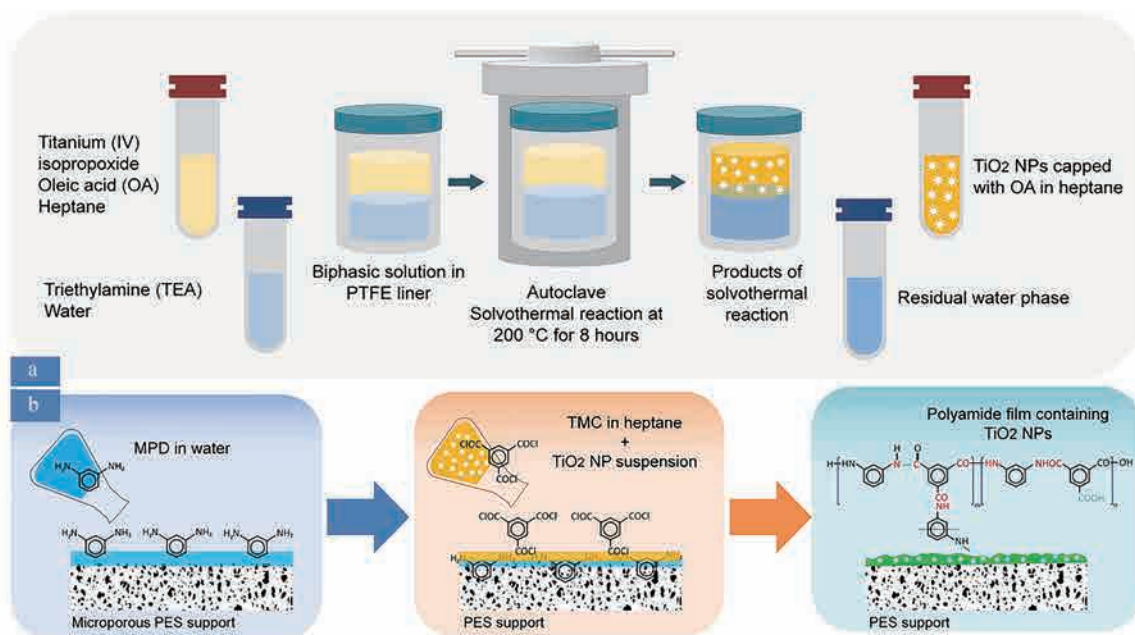


图4 二氧化钛纳米粒子的合成及界面聚合过程示意图^[46] (2018 Springer Nature 版权许可)

Figure 4 Synthesis and interfacial polymerization of titanium dioxide nanoparticles (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright 2018 Springer Nature)

也报道了类似结果。纳米金刚石等新型碳纳米粒子也得到了研究, Karami等^[48]通过湿化学工艺将纳米金刚石表面氨基化,进而将功能化的纳米金刚石颗粒掺入聚酰胺分离层中,增强了薄层纳米复合膜的渗透性能和耐温性能。

3.4 增强界面反应

传统的界面聚合采用缩合聚合反应来实现单体向高分子的转变,然而副产物的形成会抑制反应平衡的正向进行,不利于反应的充分进行。“点击”化学具有产率高和副产物少等优势,以此代替酰胺化反应是增强界面反应进而提高复合膜耐温性能的潜在方法。其中,由于硫-溴“点击”

反应可在室温碱性条件下生成稳定的硫醚键,已有研究将其用于界面聚合以替代传统的酰胺化反应^[49]。如图5所示, Kyriakou等^[50]在预功能化多孔陶瓷的上表面进行两次连续的硫-溴“点击”反应,形成超薄交联纳滤膜,“点击”反应将高分子层通过共价键固定于基膜,表现出良好的耐温性能。此外,为了增强复合膜分离层与基膜间的相互作用, Ma等^[51]通过氰基与二乙烯三胺的反应将伯胺基引入聚丙烯腈膜中,使活性层的高分子链牢固地锚定在基膜表面,不仅抑制了分离层中高分子链的运动,同时也抑制了交联的基膜中高分子链的运动,复合膜的热稳定得到提高。

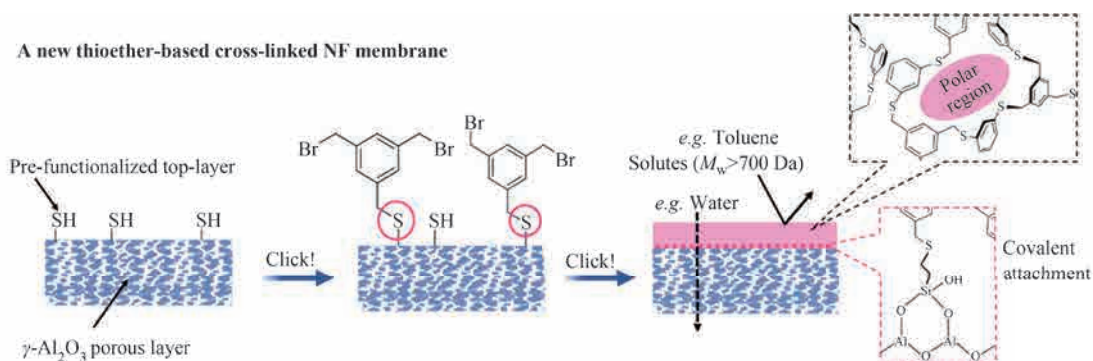


图5 硫-溴“点击”反应过程示意图^[50] (2020 American Chemical Society 版权许可)

Figure 5 Diagram of the sulfur-bromine “click” reaction process (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 2020 American Chemical Society)

3.5 调控界面聚合条件

通过调控界面聚合的条件能够提高聚酰胺分离层的厚度和交联度,进而改善复合膜的耐温性能。界面聚合的影响因素较为复杂,这也意味着可供选择的调控手段较为丰富,通常可以从单体浓度、聚合时间、反应温度及后处理固化等方面对界面聚合进行调控。其中,单体浓度不仅能够影响水相单体向有机相的扩散速率,还会影响界面聚合薄膜的交联度;聚合时间和温度直接决定界面聚合的反应程度,进而影响分离层的厚度及交联度等;固化时间和温度亦对分离层的表面形貌、厚度和交联度有影响。

Ali等^[52]研究了界面聚合时间对复合膜性能的影响。结果表明,随着聚合时间的延长,聚合反

应程度提高,分离层的厚度逐渐增加,纯水通量下降,复合膜的耐温性有所提高。Zhan等^[53]系统研究了热固化条件对纳滤膜的表面化学组成、形貌、电荷特性、亲水性以及纳滤性能的影响,提出通过改变固化温度和固化时间能够获得可调节的聚酰胺纳滤膜形态。他们发现随着固化温度的升高,膜表面更加致密,膜的渗透性下降而耐温性提高。界面聚合温度对复合膜的性能也有影响。最近,Zhang等^[54]使用哌嗪和均苯三甲酰氯在聚醚砜基膜表面进行界面聚合(图6),在80和100℃下进行界面聚合制备的纳滤膜对Na₂SO₄和MgSO₄等二价盐的截留率保持在99%以上,这是因为高温使单体的反应程度更高,交联度增加,有利于形成更厚更致密的无缺陷聚酰胺层。

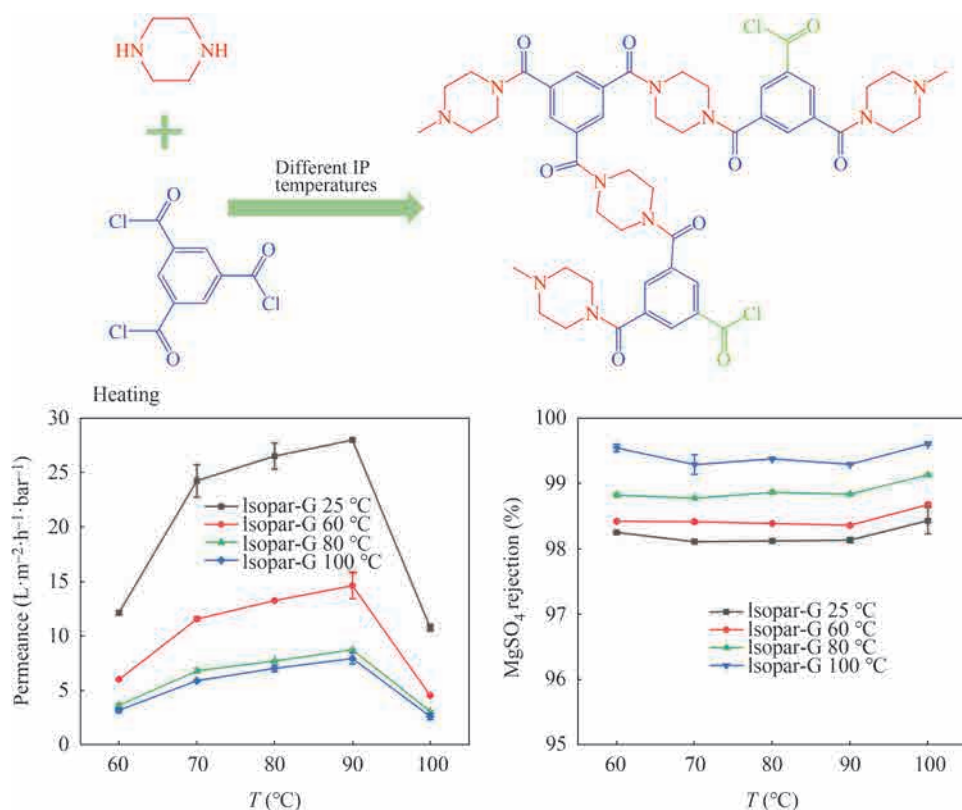


图6 热辅助界面聚合法制备耐温纳滤膜^[54](2023 Elsevier 版权许可)

Figure 6 Preparation of thermally resistant nanofiltration membranes by thermally assisted interfacial polymerization (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2023 Elsevier)

4 结论和展望

在应用需求的驱动下,近年来耐温高分子纳滤膜等特种分离膜得到了越来越多的关注。目前,大多数商品化纳滤膜的进料液温度不能高于50℃,难以满足高温分离需求。相转化法制备耐

温高分子纳滤膜的关键在于成膜高分子的设计与合成,兼具耐高温性能和良好亲水性的高分子是潜在的优选成膜材料。基于界面聚合法制备耐温纳滤膜是目前最具前景的方法之一,通过制备耐温基膜、设计合成新型分离层、引入纳米材料、增强界面反应和调控界面聚合条件等策略可以显著

提升膜的高温分离性能。然而,目前耐温高分子纳滤膜领域仍面临着一些关键问题和挑战。

(1)成膜材料的拓展与制膜工艺的优化。直接以耐温高分子相转化成膜需要解决耐温高分子的宏量制备问题,其合成过程往往较为繁琐且成本较高;界面聚合油相单体可选择范围较小,而同时具有较好水溶性和耐温性能的水相单体也较为缺乏。因此,如何优化制膜工艺并进一步拓展成膜材料以制备高性能耐温分离膜是一个亟待解决的问题。利用机器学习等手段进行高通量筛选有望加速耐温高分子分离膜的研发。

(2)进一步提升膜的长期服役稳定性。虽然目前制备的耐温高分子分离膜在一定温度范围内表现出较好的稳定性,但在长期高温应用过程中,高分子膜材料的热变形和热老化等问题仍然难以完全避免。热变形可能破坏复合膜的层间结构和膜孔结构;热老化不仅会导致膜的机械性能下降,也会劣化膜的选择透过性和分离效率,进而影响其服役性能和使用寿命。实现复合膜层内结构调控与层间强化互锁是提升膜稳定性的重要手段。

(3)膜污染控制与膜的再生。膜污染是分离膜难以回避的问题,在实际应用过程中,膜表面容易受到污染而导致分离性能下降,高温条件下的膜污染问题甚至更为严重。需要发展新的策略来有效防止膜污染并实现膜的高效清洗和再生,同时避免化学药剂对膜结构的破坏(如分离层交联度下降)而劣化其高温分离性能。设计制备面向高温分离的多功能分离膜是值得关注的方向之一。

参考文献

- 1 Sidhikku Kandath Valappil, R.; Ghasem, N.; Al-Marzouqi, M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: a comprehensive review. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2021**, 98, 103–129.
- 2 Zhang, N.; Yang, X. W.; Wang, Y. L.; Qi, Y. F.; Zhang, Y. N.; Luo, J. L.; Cui, P.; Jiang, W. A review on oil/water emulsion separation membrane material. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(2), 107257.
- 3 胡凡, 钟建铭, 张宇, 庄永兵. 聚酰亚胺气体分离膜材料的结构与性能. *高分子通报*, **2023**, 36(8), 941–958.
- 4 安少杭, 陈占营, 李奇, 常印忠, 刘蜀疆, 王世联. 高分子气体分离膜技术研究进展. *高分子通报*, **2023**, 36(1), 1–11.
- 5 苏尚德, 祝轩, 辛清萍, 叶卉, 赵莉芝, 李泓, 丁晓莉, 张玉忠. 用于碳捕集的气体分离复合膜研究进展. *高分子通报*, **2024**, 37(4), 458–470.
- 6 李嘉鹏, 彭华文, 赵强. 盐湖提锂纳滤膜研究进展. *高分子通报*, **2023**, 36(11), 1497–1514.
- 7 房少康, 李慧荣, 王鹏祥, 冯世达, 于跃. 生物质基油水分离膜的应用现状及前景展望. *高分子通报*, **2024**, 37(2), 150–161.
- 8 Khorshidi, B.; Hajinasiri, J.; Ma, G. B.; Bhattacharjee, S.; Sadrzadeh, M. Thermally resistant and electrically conductive PES/ITO nanocomposite membrane. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 500, 151–160.
- 9 Li, X.; Wei, C. J.; Liu, N. J.; Zhang, N.; Qi, S. R.; Xie, B. M.; Zhu, H. L.; Liu, L. F. A novel high temperature resistance thin film composite polyamide reverse osmosis membrane with covalent organic frameworks intermediate layer. *Adv. Membr.*, **2024**, 4, 100101.
- 10 Karami, P.; Khorshidi, B.; McGregor, M.; Peichel, J. T.; Soares, J. B. P.; Sadrzadeh, M. Thermally stable thin film composite polymeric membranes for water treatment: a review. *J. Clean. Prod.*, **2020**, 250, 119447.
- 11 Zhao, C.; Yu, X. W.; Da, X. W.; Qiu, M. H.; Chen, X. F.; Fan, Y. Q. Fabrication of a charged PDA/PEI/Al₂O₃ composite nanofiltration membrane for desalination at high temperatures. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 263, 118388.
- 12 Chong, J. Y.; Zhao, Y. L.; Wang, R. High-temperature reverse osmosis and molecular separation with robust polyamide-ceramic membranes. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 495, 153277.
- 13 Holda, A. K.; Vankelecom, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(27), e42130.
- 14 Bose, J.; Marchio, L.; Adhikari, U.; Datta, D.; Sikder, J. Synthesis and characterization of polyvinylidene fluoride/functionalized silicon carbide nanocomposite membrane for water treatment. *J. Polym. Res.*, **2023**, 30(6), 246.
- 15 杨凯璐, 陈明星, 王新亚, 张威, 肖长发. 染料废水处理用纳滤膜制备及改性研究进展. *化工进展*, **2023**, 42(10), 5470–5486.
- 16 刘韬, 苗君萍, 王珑珑, 胡云霞. 相转化纳滤膜的膜材料结构设计及调控策略. *化学进展*, **2023**, 35(8), 1199–1213.
- 17 蹇锡高, 张守海, 戴英, 李治强, 高悦, 许海燕. 新型磺化聚醚砜复合纳滤膜. *膜科学与技术*, **2001**, 21(1), 11–14.
- 18 Zhang, S.; Wang, Z.; Shi, W.; Liu, Q.; Jian, X. Effect of inorganic additives on the performance of sulfonated heterocyclic copoly(ether sulfone) composite

- membranes. *Materials China*, **2018**, 37(2), 88–93.
- 19 Zhang, S. H.; Guan, S. S.; Liu, C. D.; Wang, Z. L.; Wang, D. H.; Jian, X. G. Effect of chemical structure on the performance of sulfonated poly(aryl ether sulfone) composite nanofiltration membranes. *Membranes*, **2019**, 9(1), 6.
- 20 徐知源, 朱城业, 徐志康. 基于LiCl调控界面聚合的聚酰胺薄层复合纳滤膜制备与性能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(9), 1145–1154.
- 21 Chen, Y. H.; Jason Niu, Q.; Hou, Y. F.; Sun, H. X. Effect of interfacial polymerization monomer design on the performance and structure of thin film composite nanofiltration and reverse osmosis membranes: a review. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 330, 125282.
- 22 Zhang, Y. Y.; Wang, H.; Li, L.; Zhang, X. L.; Dong, X. Y.; Wang, X. W.; Pan, Y. Q.; Wang, T. H. Effects of polyacrylonitrile carboxylation on pore structure and performance of thermally crosslinked organic solvent nanofiltration membrane. *Chem. Eng. Sci.*, **2024**, 287, 119731.
- 23 Wei, J.; Jian, X. G.; Wu, C. R.; Zhang, S. H.; Yan, C. Influence of polymer structure on thermal stability of composite membranes. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 256(1-2), 116–121.
- 24 Wu, C. R.; Zhang, S. H.; Yang, D. L.; Jian, X. G. Preparation, characterization and application of a novel thermal stable composite nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.*, **2009**, 326(2), 429–434.
- 25 Han, R. L.; Zhang, S. H.; Hu, L. J.; Guan, S. S.; Jian, X. G. Preparation and characterization of thermally stable poly(piperazine amide)/PPBES composite nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 370(1-2), 91–96.
- 26 Hu, L. J.; Zhang, S. H.; Han, R. L.; Jian, X. G. Preparation and performance of novel thermally stable polyamide/PPENK composite nanofiltration membranes. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258(22), 9047–9053.
- 27 Han, R. L. Formation and characterization of (melamine–TMC) based thin film composite NF membranes for improved thermal and chlorine resistances. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 425, 176–181.
- 28 Misdan, N.; Lau, W. J.; Ismail, A. F.; Matsuura, T.; Rana, D. Study on the thin film composite poly(piperazine–amide) nanofiltration membrane: impacts of physico-chemical properties of substrate on interfacial polymerization formation. *Desalination*, **2014**, 344, 198–205.
- 29 Wen, P.; Chen, Y. B.; Hu, X. Y.; Cheng, B. W.; Liu, D. Q.; Zhang, Y. F.; Nair, S. Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 535, 208–220.
- 30 Chen, M. X.; Xiao, C. F.; Wang, C.; Liu, H. L.; Huang, N. Z. Preparation and characterization of a novel thermally stable thin film composite nanofiltration membrane with poly(m-phenyleneisophthalamide) (PMIA) substrate. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 550, 36–44.
- 31 余冲, 罗建平, 曾小平, 王大威, 王玮, 吴江渝. 聚酰胺胺树形分子改性分离膜在水处理中的研究进展. *高分子通报*, **2024**, 37(6), 766–775.
- 32 Hu, J. H.; Liu, Y.; Cao, X. Z.; Zhang, P.; Zheng, J. F.; Li, M.; Zhang, X.; Wang, L. J. A comprehensive physico-chemical study on the molecular structure effects of sulfonated polyamide thin-film composites. *Mol. Syst. Des. Eng.*, **2017**, 2(1), 57–66.
- 33 Xin, J. H.; Liu, C.; Li, J. B.; Guo, B. B.; Zhu, C. Y.; Zhang, C.; Yang, H. C.; Liang, H. Q.; Xu, Z. K. Temperature-modulated interfacial synthesis of fully aromatic polyurea for superior solvent/thermal-resistant separation. *ACS Mater. Lett.*, **2024**, 6(5), 1897–1905.
- 34 Xu, P. Q.; Zhang, S. H.; Li, H. L.; Xu, S. G.; Liu, Q.; Liu, Z. Y.; Wang, D. H.; Jiang, H.; Zhuo, L.; Jian, X. G. Advanced phthalazinone-containing polyarylate nanofiltration membrane performing excellent separation properties and thermal resistance. *J. Membr. Sci.*, **2024**, 697, 122537.
- 35 Fu, P.; Liu, C.; Li, W. L.; Zhou, D.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Metal-phenolic acid networks enable nanofiltration membranes for rapid and precise molecular separation. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2023**, 6(12), 10791–10803.
- 36 Fu, P.; Zhou, D.; Li, W. L.; Lin, W. T.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Laccase-triggered one-step fabrication of positively charged phenolic acid-amine networks for nanofiltration. *Desalination*, **2023**, 566, 116946.
- 37 Gao, T.; Fu, P.; Li, W. L.; Lin, W. T.; Yu, Y. H.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Positively charged loose nanofiltration membranes via the assembly of amino-quinone networks for efficient dye/salt separation. *Desalination*, **2024**, 586, 117794.
- 38 Lin, W. T.; Fu, P.; Li, W. L.; Yu, Y. H.; Zhang, Z. L.; Fan, H. Y.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Cross-linked g-C₃N₄ nanofibers enable thermal stable composite membranes for high-performance loose nanofiltration. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 494, 153197.
- 39 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 MoS₂ nanosheet interlayer. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 685, 121956.
- 40 Li, W. L.; Fu, P.; Lin, W. T.; Zhang, Z. L.; Luo, X. W.; Yu, Y. H.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. High-performance thin-

- film composite (TFC) membranes with 2D nanomaterial interlayers: an overview. *Results Eng.*, **2024**, 21, 101932.
- 41 Puthai, W.; Kanezashi, M.; Nagasawa, H.; Tsuru, T. Nanofiltration performance of $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ membranes in aqueous solutions at high temperatures. *Sep. Purif. Technol.*, **2016**, 168, 238–247.
- 42 Rezakazemi, M.; Sadrzadeh, M.; Matsuura, T. Thermally stable polymers for advanced high-performance gas separation membranes. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2018**, 66, 1–41.
- 43 Li, Y.; Zhao, W.; Weyland, M.; Yuan, S.; Xia, Y.; Liu, H. Y.; Jian, M. P.; Yang, J. D.; Easton, C. D.; Selomulya, C.; Zhang, X. W. Thermally reduced nanoporous graphene oxide membrane for desalination. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(14), 8314–8323.
- 44 Kang, J.; Choi, Y.; Kim, J. H.; Choi, E.; Choi, S. E.; Kwon, O.; Kim, D. W. Functionalized nanoporous graphene membrane with ultrafast and stable nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 618, 118635.
- 45 Lin, W. T.; Zhu, C. Y.; Zhou, D.; Li, W. L.; Fu, P.; Huang, X. J.; Xu, Z. K.; Wan, L. S. Functionalized g- C_3N_4 nanosheet interlayer enables enhanced separation performance of nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 324, 124543.
- 46 Khorshidi, B.; Biswas, I.; Ghosh, T.; Thundat, T.; Sadrzadeh, M. Robust fabrication of thin film polyamide- TiO_2 nanocomposite membranes with enhanced thermal stability and anti-biofouling propensity. *Sci. Rep.*, **2018**, 8(1), 784.
- 47 Rajaeian, B.; Rahimpour, A.; Tade, M. O.; Liu, S. M. Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO_2 nanoparticles. *Desalination*, **2013**, 313, 176–188.
- 48 Karami, P.; Khorshidi, B.; Shamaei, L.; Beaulieu, E.; Soares, J. B. P.; Sadrzadeh, M. Nanodiamond-enabled thin-film nanocomposite polyamide membranes for high-temperature water treatment. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(47), 53274–53285.
- 49 Dong, D. Y.; Zhu, Y. Z.; Fang, W. X.; Jin, J. “Clickable” interfacial polymerization of polythioether ultrathin membranes for ion separation. *Macromolecules*, **2023**, 56(17), 7132–7141.
- 50 Kyriakou, N.; Merlet, R. B.; Willott, J. D.; Nijmeijer, A.; Winnubst, L.; Pizzoccaro-Zilamy, M. A. New method toward a robust covalently attached cross-linked nanofiltration membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(42), 47948–47956.
- 51 Ma, G. D.; Zuo, H. R.; Pang, S. Y.; Duan, M.; Xiong, Y.; Li, X. L. Anchoring polyamide active layer to improve the thermal stability of polyacrylonitrile composite forward osmosis membrane through interfacial enthalpic effect. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 318, 123954.
- 52 Ali, Z.; Al Sunbul, Y.; Pacheco, F.; Ogieglo, W.; Wang, Y. G.; Genduso, G.; Pinna, I. Defect-free highly selective polyamide thin-film composite membranes for desalination and boron removal. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 578, 85–94.
- 53 Zhan, Z. M.; Xu, Z. L.; Zhu, K. K.; Tang, Y. J. How to understand the effects of heat curing conditions on the morphology and performance of polypiperazine-amide NF membrane. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 597, 117640.
- 54 Zhang, Y. Y.; Chen, Y. B.; Wang, M.; Su, W. X.; Li, H.; Li, P. F.; Zhang, X. L. Preparation of high temperature resistant polyamide composite nanofiltration membranes by thermally assisted interfacial polymerization. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 687, 122020.