

文章编号: 1008-9357(2026)03-0187-14

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260221001

面向非极性有机溶剂体系的纳滤膜研究进展

陈 非^{1,2}, 丁雅杰^{2,3}, 钱汇东¹, 刘 富^{2,3}

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201;
3. 中国科学院大学宁波材料工程学院, 浙江宁波 315201)

摘 要: 随着全球工业对高效、节能、环保分离技术需求的日益增长, 有机溶剂纳滤(OSN)膜技术在溶剂回收、产物纯化等领域展现出巨大潜力。目前, OSN的研究与应用主要集中于极性溶剂体系, 而对非极性溶剂(如烷烃、芳香烃等)的分离研究仍较为有限, 相关膜材料面临稳定性不足与性能受限的挑战。针对非极性体系中普遍存在的膜溶胀与塑化、界面化学失配及渗透性-选择性权衡等问题, 本文首先系统综述了聚合物膜、纳米复合膜及陶瓷膜等 OSN 膜的制备策略与分离机理; 然后重点探讨了上述问题的解决途径, 包括耐溶剂聚合物设计、亚纳米孔道精细调控、疏水改性、化学交联以及金属有机框架(MOF)等纳米材料复合等方法; 最后, 对非极性有机溶剂体系纳滤膜的未来发展方向进行了展望, 旨在为其在能源、化工、制药等工业过程中的高效绿色分离应用提供参考。

关键词: 有机溶剂纳滤膜; 非极性溶剂体系; 膜分离; 相转化; 界面聚合; 涂覆法

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

Research Progress of Nanofiltration Membranes for Nonpolar Organic Solvent Systems

CHEN Fei^{1,2}, DING Yajie^{2,3}, QIAN Huidong¹, LIU Fu^{2,3}

(1. Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. Ningbo College of Materials Technology & Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Abstract: With the growing global industrial demand for efficient, energy-saving and eco-friendly separation technologies, organic solvent nanofiltration (OSN) membrane technology has shown great potential in fields such as solvent recovery and product purification. Currently, the research and application of OSN are mainly focused on polar solvent systems, while studies on the separation of nonpolar solvents (such as alkanes, aromatic hydrocarbons) remain relatively limited. Corresponding membrane materials face the challenges of insufficient stability and limited performance. Addressing common issues in nonpolar systems such as membrane swelling and plasticization, interfacial chemical mismatch, and permeability-selectivity trade-off, this review systematically summarizes the fabrication strategies and separation mechanisms of OSN

收稿日期: 2026-02-21

基金项目: 浙江省领雁研发计划(2024C03284(SD2)); 浙江省自然科学基金杰出青年基金(延续项目, LRG25E030002)

作者简介: 陈 非(2001—), 女, 江西赣州人, 硕士生, 主要研究方向为原油分馏膜的制备及其性能。E-mail: 17724251895@163.com

通信联系人: 丁雅杰, E-mail: dingyajie@nimte.ac.cn; 钱汇东, E-mail: qianhd@shu.edu.cn; 刘 富, E-mail: fuliu@nimte.ac.cn

引用格式: 陈 非, 丁雅杰, 钱汇东, 刘 富. 面向非极性有机溶剂体系的纳滤膜研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(3): 187-200.

Citation: CHEN Fei, DING Yajie, QIAN Huidong, LIU Fu. Research Progress of Nanofiltration Membranes for Nonpolar Organic Solvent Systems [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(3): 187-200.

membranes, including polymer membranes, nanocomposite membranes, and ceramic membranes. It focuses on innovative strategies, including molecular engineering design of new solvent-resistant polymers, construction of precise sub-nanometer pores, incorporation of hydrophobic groups, chemical crosslinking modification, and synergistic optimization of membrane structures and performance using nanofillers such as metal organic-frameworks (MOF). Finally, this review looks forward to the future development directions of nanofiltration membranes for nonpolar organic solvent systems, aiming to provide a reference for their efficient and green separation applications in critical industrial fields such as energy, chemical and pharmaceutical industries.

Key words: organic solvent nanofiltration membrane; nonpolar solvent system; membrane separation; phase inversion; interfacial polymerization; coating method

有机溶剂被广泛应用于石油化工、精细化工、制药以及天然产物提取等现代工业领域,这些工业过程中的溶剂回收、产物纯化和过程强化传统上多依赖于高能耗的蒸馏、萃取等分离技术^[1]。这些传统方法不仅能耗巨大、操作复杂,往往还伴随着环境污染问题,亟需开发高效、节能、环保的新型分离技术。

膜分离技术因其低能耗、操作简便、环境友好等优势,自 20 世纪 80 年代起被应用于纳滤领域。有机溶剂纳滤(OSN)膜以压差为驱动力,能够在温和条件下实现有机溶剂体系中溶质分子(相对分子质量通常为 200~1000)的精确筛分与分离。然而,当前大多数 OSN 膜的设计与应用主要针对极性溶剂体系,现有膜材料在非极性溶剂(如正己烷、甲苯、正庚烷等)中的稳定性和分离性受限^[2]。

为了克服上述挑战,科研人员致力于开发新型耐溶剂聚合物、构筑亚纳米级精确孔道,进一步推动 OSN 在复杂工业体系中的规模化应用。本综述聚焦于非极性有机溶剂体系纳滤膜的研究进展,系统阐述其制备方法和分离机理,深入剖析该领域面临的挑战,并详细介绍了针对这些挑战所提出的创新性解决策略。最后,本文对非极性有机溶剂体系纳滤膜的未来发展方向进行了展望。

1 非极性有机溶剂体系纳滤膜的制备

相较于传统水相纳滤膜,OSN 膜需在有机溶剂(极性或非极性有机溶剂)中保持稳定的结构与分离性能,其核心挑战在于膜材料需兼具优异的耐溶剂性、高机械强度以及精确可控的窄孔径分布。根据制备方法与结构特征,可将 OSN 膜分为三大类:聚合物膜(整体皮层非对称(ISA)膜和薄膜复合(TFC)膜)、陶瓷膜、纳米复合膜(混合基质膜(MMM)和薄膜纳米复合(TFN)膜)(图 1)。

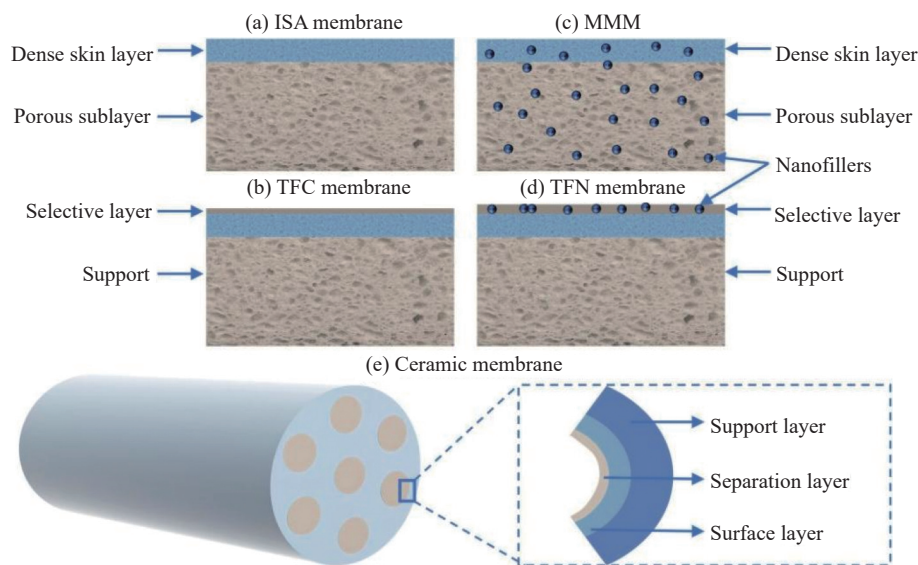


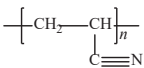
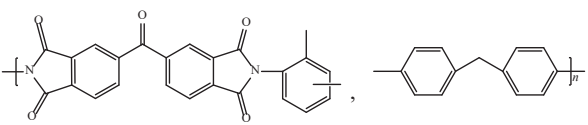
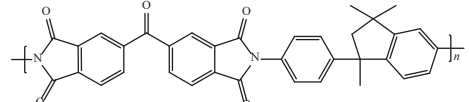
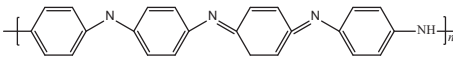
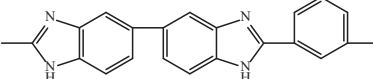
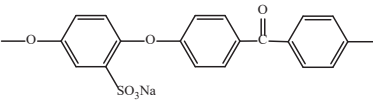
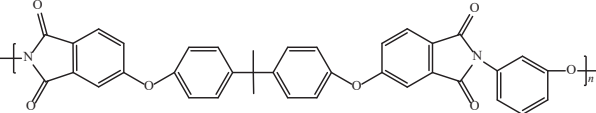
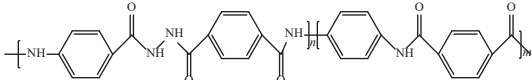
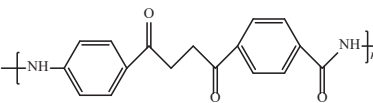
图 1 (a) ISA 膜, (b) TFC 膜, (c) MMM, (d) TFN 膜与 (e) 陶瓷膜的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of (a) ISA membrane, (b) TFC membrane, (c) MMM, (d) TFN membrane and (e) ceramic membrane

1.1 ISA 膜

ISA 膜通常由单一聚合物通过相转化法一体化成型, 该工艺可有效避免膜层间剥离问题, 但这也导致其耐溶剂性完全依赖于聚合物的本征稳定性。ISA 膜具有典型的不对称结构, 包括厚度 0.1~1.0 μm 的致密皮层和多孔海绵状支撑层, 致密皮层是实现选择性分离的关键功能层, 多孔支撑层则主要提供结构支撑、机械强度以及耐溶剂性保障。目前, 多类聚合物材料如聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)等^[3]已应用于制备 ISA-OSN 膜, 详见表 1。

表 1 制备 ISA-OSN 膜的常用聚合物材料^[4,5]
Table 1 Common polymer materials for preparing ISA-OSN membranes^[4,5]

Polymer	Structure
Polyacrylonitrile (PAN)	
Polyimide (PI), Matrimid 5218	
PI, P84	
Polyaniline (PANI)	
Polybenzimidazole (PBI)	
Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)	
Polyetherimide (PEI)	
Polyamide (PA)	
Poly(amide hydrazide) (PAH)	

尽管 ISA 膜在 OSN 领域取得了显著成功, 但本征结构决定了其仍面临一系列关键挑战。首先, ISA 膜的选择性皮层厚度通常在数百纳米至微米级, 显著厚于 TFC 膜的分离层。这显著增大了溶剂传输阻力, 成为其固有的渗透-选择性权衡瓶颈。其次, 由于皮层与亚层为同一材料一体成型, 难以实现皮层超薄化与亚层高孔隙率、高机械强度的协同优化。此外, 多数聚合物材料在强极性或非极性溶剂中仍存在不同程度的溶胀问题, 溶胀会改变有效孔径, 影响分离精度, 甚至破坏膜结构。最后, 针对特定分离体系, ISA 膜的化学稳定性以及高温下的长期性能仍有待进一步提升。解决这些问题依赖于新型耐溶剂聚合物的开发、制备工艺的革新(如 TFC 膜、TFN 膜)以及膜结构的精准调控。未来的发展将集中于通过分子设计, 进一步提升这些材料在非极性溶剂中的筛分精度与长期运行稳定性。

1.2 TFC 膜

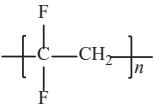
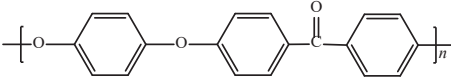
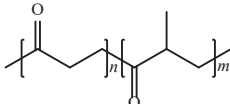
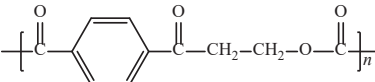
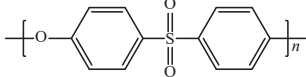
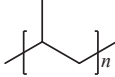
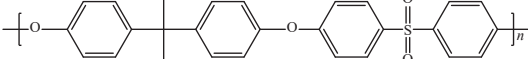
TFC 膜通过在耐溶剂基底上构建极薄的分离层, 实现对分子更精细的筛分, 其模块化设计允许对支撑层

与分离层分别进行独立优化,显著提升膜的整体性能。其中,耐溶剂支撑层的制备与优化方案和 ISA 膜类似,通过相转化法制备并进行后交联。本课题组^[6-8]在相转化制备及改性方面已开展大量研究,基于“化学相转化”思路,建立了化学相转化和表面功能化策略,突破了物理相转化难以功能化的局限。通过控制相转化过程中的链段迁移并采用后交联改性^[7]等策略,显著提升膜的亲疏水性和耐有机溶剂性。具体而言,将疏水性功能小分子全氟烯烃 1H,1H,2H-全氟-1-癸烯(PFD)直接溶解在铸膜液中,原位引发其聚合,并通过氢键与基体聚合物形成有效的缠结结构,在相转化过程中,聚合后的 PFD 分子从铸膜液向膜表面及微孔表界面迁移并富集,得到接触角高达 150° 的疏水聚乳酸膜^[8]。此外,通过引入对苯二胺并进行迈克尔加成反应对 PVDF 膜进行后交联改性,所得二元膜对表面活性剂稳定水包油乳液具有较高的渗透率((1559.9±23) L/(m²·h·bar), 1 bar=10⁵ Pa)和稳定性(连续稳定分离 4 h)。

考虑到膜的化学、机械稳定性,制备 TFC-OSN 膜的常用聚合物基底包括聚偏氟乙烯(PVDF)^[9]、PAN^[10]、聚酮(PK)^[11]等,详见表 2。TFC 膜的性能不仅源于超薄分离层的精确筛分能力,更依赖于底层多孔支撑层提供的结构基础与传质通道。现有研究主要从以下三个方面对多孔支撑层进行调控:首先,调控宏观形貌,通过非溶剂诱导相分离(NIPS)技术可调控支撑层的指状孔/海绵状孔比例、表层致密度及孔径分布^[12];其次,支撑层表面性质是界面聚合(IP)或涂覆的关键,对 PVDF 等材料进行表面亲疏水改性(如接枝聚合物),能显著改善水相单体溶液的润湿性,促进形成更均匀、更薄、交联度更高的聚酰胺层,有效减少缺陷;最后,构筑跨尺度多孔结构,突破传统相分离法结构限制,如 Tang 等^[13]通过热致相分离法制备聚丙烯(PP)支撑层,可获得球晶互连结构,其孔径与孔隙率易于独立调控。

表 2 制备 TFC-OSN 膜的常用聚合物基底^[4,5,14]

Table 2 Common polymer substrates for preparing TFC-OSN membrane^[4,5,14]

Polymer	Structure
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)	
Poly(ether ether ketone) (PEEK)	
Polyketone (PK)	
Polyethylene terephthalate (PET)	
Polyethersulfone (PES)	
Polypropylene (PP)	
Polysulfone (PSF)	

为突破传统聚酰胺材料在非极性溶剂分离体系中的局限性,研究人员成功开发了一系列基于涂覆技术的新型分离层。固有微孔聚合物(PIM)为涂覆策略制备用于非极性有机溶剂体系纳滤膜提供了新型材料选择,其固有的刚性扭曲结构可形成连续的微孔通道,通过溶液涂覆形成高自由体积的分离层,展现出极高的有机溶剂渗透性。Livingston 课题组^[15]在无孔基底上旋涂制备了 PIM 分离层,并将其转移至多孔基底上得到复合膜,研究表明层厚度为 140 nm 的复合膜对正庚烷的渗透率可高达 18 L/(m²·h·bar),比商用聚酰亚胺 OSN 膜高约 2 个数量级。然而,基于 PIM 材料的膜易发生老化,导致分离性能衰减。Lasseuguette 等^[16]研究

出许多策略(如交联和分子链修饰改性)用于减缓基于 PIM 材料膜的塑化和老化,从而推动其在非极性有机溶剂体系纳滤膜领域的进一步应用。交联策略的本质在于降低聚合物链迁移率以抑制塑化和老化;而引入极性侧链和扭曲单体等策略对分子链进行修饰,可通过增强链间氢键作用和限制单键旋转以提升链内刚性,从而赋予聚合物一定的抗老化能力。Zhang 课题组^[17]通过引入偕胺肟基团制备 PIM 低聚物(APIMO)的无支撑 IP 膜,该膜以 APIMO 为构建单元,其固有刚性扭曲主链限制聚合物链段旋转与运动,从而抵抗老化,并减少分子链弛豫导致的致密化以提高渗透性,所制备的薄膜负载于 PAN 支撑上可在非极性有机溶剂下长时间保持稳定渗透率,且正己烷渗透率达到 $18 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。近年来,分离层的构筑策略已从传统 IP 发展为涵盖机理精确调控的 IP 和材料多元化的新型涂覆技术的综合性技术体系,持续推动着 OSN 膜性能的不断突破。

1.3 MMM

纳米复合膜是推动 OSN 膜性能迈向新高度的关键材料,通过将无机或有机纳米材料引入并分散于聚合物基质中,构筑出兼具聚合物可加工性与纳米材料优异性能的新型杂化分离膜。MMM 通常采用相转化法一步制备,将纳米填料均匀分散于聚合物铸膜液中,随后通过 NIPS 过程与聚合物共同固化,形成具有不对称结构的整体型复合膜。MMM 通过纳米填料的均匀分散,有效抑制聚合物溶胀和压实导致的渗透通量下降,显著改善膜的机械稳定性。这种复合结构结合了聚合物和无机材料的优点,实现了良好的溶剂稳定性、长期稳定性、高截留率、高通量以及优异的抗污性^[1]。

在 MMM 中,刚性纳米填料(尤其是多孔填料如金属有机框架(MOF)^[18]、共价有机框架(COF)^[19])可在聚合物基质中创建额外的尺寸均一的优先传质通道或筛分孔道,有效降低溶剂传输阻力并提升选择性。同时,作为物理交联点,填料能限制聚合物链段的运动,显著抑制膜在溶剂中的塑化和溶胀,增强尺寸稳定性。此外,填料可改变膜表面能,调控表面性质,进而影响其润湿性及与特定溶质的相互作用。然而,填料与聚合物之间的界面相容性是制备 MMM 的关键挑战。若相容性不佳,容易导致界面缺陷或填料团聚,形成非选择性空隙,反而降低分离性能。因此,对纳米填料进行表面改性(如硅烷化^[20]、聚合物接枝^[21])是制备高性能 MMM 的关键预处理步骤。

1.4 TFN 膜

通过将纳米级分子筛颗粒(如 MOF^[22]、 SiO_2 ^[23]等)嵌入表层聚酰胺薄膜中可形成 TFN 膜,此类膜是 TFC 膜的高级形式,相较于 MMM,其核心特征是将纳米填料特异性地引入或构筑于超薄分离层中,而非整个膜基质,这主要通过 IP 过程或涂覆过程中原位掺入或后修饰实现。IP 过程将纳米填料添加至水相或有机相单体溶液中,在界面反应过程中,填料被嵌入正在生长的聚酰胺网络内部或锚定在其表面,这可以在几乎不增加分离层厚度的前提下,引入纳米孔道或功能位点,精细调控分离层的物理化学性质^[24]。本课题组^[25]采用 IP 策略制备了接枝冠醚的聚酰胺纳滤膜,将 4-氨基苯并-15-冠-5 作为功能单体,通过共价键结合到聚酰胺网络中。纳米材料涂覆法则直接以功能化纳米材料分散液作为涂覆液,通过旋涂、浸涂或层层组装技术^[26]在支撑层上构筑以纳米材料本身为主体结构的分离层,最大限度利用纳米材料规整的二维传质通道。与 MMM 相比,TFN 膜通常能以更少的填料用量更精准地优化分离层的性能,通过纳米填料与结构设计的协同作用,持续推动着 OSN 膜在通量、选择性与稳定性方面的全面提升。

1.5 陶瓷膜

陶瓷膜因其优异的机械强度、热稳定性与化学耐受性而备受关注,在有机溶剂纳滤中具有抗压实、抗溶胀和易清洗等突出优势^[27]。陶瓷膜通常通过溶胶-凝胶工艺加工^[28],呈现由两层或多层多孔结构组成的不对称结构。碳化硅、二氧化钛和氧化铝等陶瓷材料在有机溶剂和高温条件下均能保持稳定,是开发 OSN 陶瓷膜的理想选择^[4]。与聚合物膜相比,陶瓷膜不含有机成分,避免了使用过程中填料浸出的风险;同时,陶瓷膜易于密封,可在较低压力下运行,且通常不需要螺旋卷式组件中的隔网和胶黏材料。然而,陶瓷膜也存在局限性:质地较脆,难以规模化制备,且可用材料种类相对有限。此外,多数金属氧化物基陶瓷膜表面本质上是亲水的,在非极性溶剂体系中适用性较弱,目前所能实现的最低截留分子量(MWCO)仍普遍高于聚合物膜。针对以上问题,研究人员进行了深入研究,Zhao 课题组^[29]提出了一种亚稳态相结晶策略并成功制备了 Al-MOF 陶瓷膜,MWCO 可在 $300 \sim 830$ 内连续可调,并成功放大至 10 根管式、约 230 cm^2 有效面积的模块化器件,展示了该陶瓷膜在工业分离领域的规模化应用潜力。

2 非极性有机溶剂体系纳滤膜分离机理

OSN 膜能够通过尺寸筛分和电荷排斥机制有效分离有机溶剂中的小分子,然而不同于极性 OSN 体系,非极性有机溶剂体系纳滤膜的分离机理主要包括尺寸筛分和溶解-扩散两种,这两种机理共同决定了膜对不同组分的渗透性和选择性。

尺寸筛分机制是非极性有机溶剂体系纳滤膜实现选择性分离的关键。膜材料内部存在着纳米级的孔道结构,在压力驱动下,这些孔道能够根据分子的直径和形状对溶质和溶剂进行物理筛分:分子直径小于膜有效孔径的小分子(非极性溶剂)可顺利通过孔道,而直径大于孔径的大分子(溶质、低聚物等)则被截留,从而达到溶剂纯化、溶质浓缩的目的(图 2(a))。该过程类似“分子筛”,主要由分子直径与膜孔结构的匹配程度决定分离效果,受膜表面电荷的影响极小^[30]。Thompson 课题组^[31]开发的用于分离复杂烃类混合物的新型螺环聚合物薄膜截留分子量为 335,即分子量超过 335 的有机物基本上可被 100% 截留。

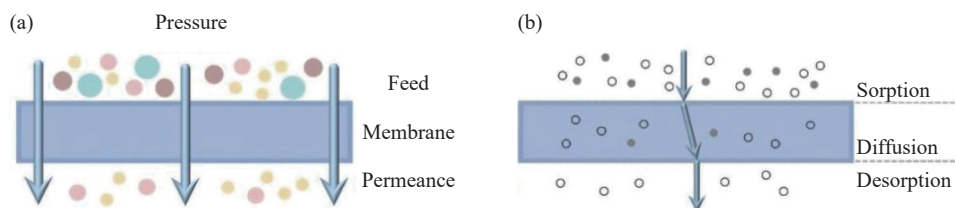


图 2 (a) 尺寸筛分与 (b) 溶解-扩散机理的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of (a) size sieving and (b) solution-diffusion mechanism

溶解-扩散模型是 OSN 膜分离最基本的理论模型,多用于描述致密型非极性有机溶剂体系纳滤膜的传质分离过程。分离过程分为两步:首先,非极性溶剂与膜材料之间因疏水相互作用、相似相溶原理,优先溶解于膜的高分子链段中;随后,在压力差驱动下,溶剂分子在聚合物链间的自由体积内发生扩散迁移,而大分子溶质因与膜相容性差、扩散阻力极大,难以在膜内传递,最终实现溶剂与溶质的分离(图 2(b))。该机理主要由分子在膜相中的溶解度与扩散系数决定^[23]。Lively 课题组^[32]开发的无缺陷 Torlon®中空纤维膜可以对复杂混合物进行基于类别的分馏,聚芳香族化合物和高级烷基芳烃的混合物可以很容易地彼此分离,这进一步验证了溶解扩散模型,即分离受溶解度主导,尺寸相当的情况下高度浓缩的聚芳香族化合物仍然能够渗透。

3 非极性有机溶剂体系纳滤膜的挑战及解决策略

OSN 技术历经几十年发展,已在极性溶剂(如醇类)的回收与纯化领域建立了成熟的应用体系并成功商业化。然而,当其应用场景转向非极性溶剂体系时,OSN 膜面临着一系列严峻且本质不同的挑战,其应用仍受限。这些挑战的根源在于以下两方面:其一,界面化学失配。传统高性能 OSN 膜分离层富含极性基团,与非极性碳氢化合物亲和力弱,导致溶剂分子在膜表面的吸附与活化传输困难,限制了渗透通量。其二,物理溶胀与塑化。小分子非极性溶剂易渗入聚合物链间,削弱链间作用力,引发溶胀与塑化,破坏筛分结构。上述因素共同加剧了该体系下的“渗透性-选择性”权衡:为提升与非极性溶剂的相容性并抑制溶胀,需设计低极性 or 交联致密的结构,但这往往牺牲渗透性;而任何旨在改善传质的结构优化又可能加速溶胀或损失选择性。本课题组^[33-36]前期研究主要围绕极性体系分离展开,已开展用于油水乳液分离的超浸润微孔膜^[33,34]及用于分子/离子分离的聚酰胺纳滤膜^[35,36]等相关工作。尽管研究体系与非极性有机溶剂体系纳滤膜存在差异,但在膜孔道构建、极性/非极性界面调控及传质分离机理等方面的探索,可为非极性有机溶剂体系纳滤膜的研究提供重要思路与理论借鉴。

为应对上述挑战,亟需发展新型膜材料与精准界面工程策略。通过设计低极性、疏水的聚合物网络(如含氟聚合物、碳分子筛)或引入刚性微孔填料(如疏水 MOF、COF),可从根本上增强膜与非极性溶剂的相容性并抑制溶胀和塑化;同时,通过表面能调控与孔道工程,构筑“溶剂优先”的快速传输界面,是突破经典性能权衡、推动其工业应用的关键。下文将围绕上述挑战,系统剖析其机理并综述相应的前沿解决方案。

3.1 稳定性挑战: 溶胀与塑化

在非极性溶剂尤其是小分子烷烃和芳烃中, 膜稳定性问题的核心是溶胀与塑化(图3), 其本质在于多数聚合物膜材料在非极性溶剂中虽不易溶解, 但溶剂分子会渗透进入聚合物链间的自由体积, 导致链段运动能力增强[33]。

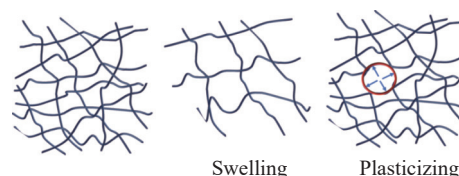


图3 膜溶胀和塑化的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of membrane swelling and plasticizing

溶胀是指溶剂分子渗透到聚合物链间或固体材料的非晶区, 导致材料体积膨胀的现象。溶胀现象在非极性有机溶剂体系纳滤膜中普遍存在, 会直接降低膜稳定性并影响膜的渗透性和选择性。PIM 以及具有非连续微孔的螺环聚合物[31,34] 因具有高微孔性成为研究热点, 是目前用于原油分离的先进膜材料之一, 但其线性结构易因溶胀和塑化导致性能衰减。溶剂分子渗透诱发的溶胀问题的本质是溶剂分子进入聚合物链间的自由体积削弱了聚合物链间的相互作用力, 导致链段运动能力增强, 宏观表现为膜的体积膨胀和孔结构变化[3]。近期报道了多种创新性的解决策略, Guo 课题组[35] 通过引入氟基团开发了一系列富氟聚芳基胺聚合物膜, 其特征是刚性聚合物主链和全氟烷基侧链。这种组合使聚合物能抵抗长期接触碳氢化合物引起的溶胀, 同时保持其溶液可加工性。然而, 含氟材料存在环境污染风险, 为此, Smith 课题组[36] 通过分子工程策略, 将酰胺键替换为疏水亚胺键, 并引入三蝶烯(Trip)和螺二苄(SBF)、四甲酰基螺二苄(TFS)等三维刚性结构单元与间苯二胺(MPD)或均苯三甲酰氯(TMC)反应开发出了兼具高微孔性、抗溶胀和优异分离性能的聚亚胺膜(图4(a, b))。归一化吸附量与溶胀聚合物模拟结果均验证其出色的抗溶胀性, 溶胀前后孔径明显小于对应的聚酰胺和聚亚胺。

塑化效应是指轻/重烃、CO₂ 等易冷凝组分在聚合物膜内吸附时, 引发高分子链段运动性增强、聚集态结构溶胀及自由体积分数提高而导致的选择性降低的现象[37]。耐溶胀、抗塑化以及优异的分选性能一直是MOF-MMM 乃至整个非极性有机溶剂体系纳滤膜分离体系面临的难题。Shao 课题组[38] 利用配体上的酚羟基与 PIM 侧链氰基形成氢键, 同时苯环间 π - π 堆积, 多重非共价协同作用使配体与 PIM 链段牢固连接, 首次实现 50%(质量分数)超高负载仍均匀分散、无界面空洞, 为聚合物膜分离领域提供了新范式。

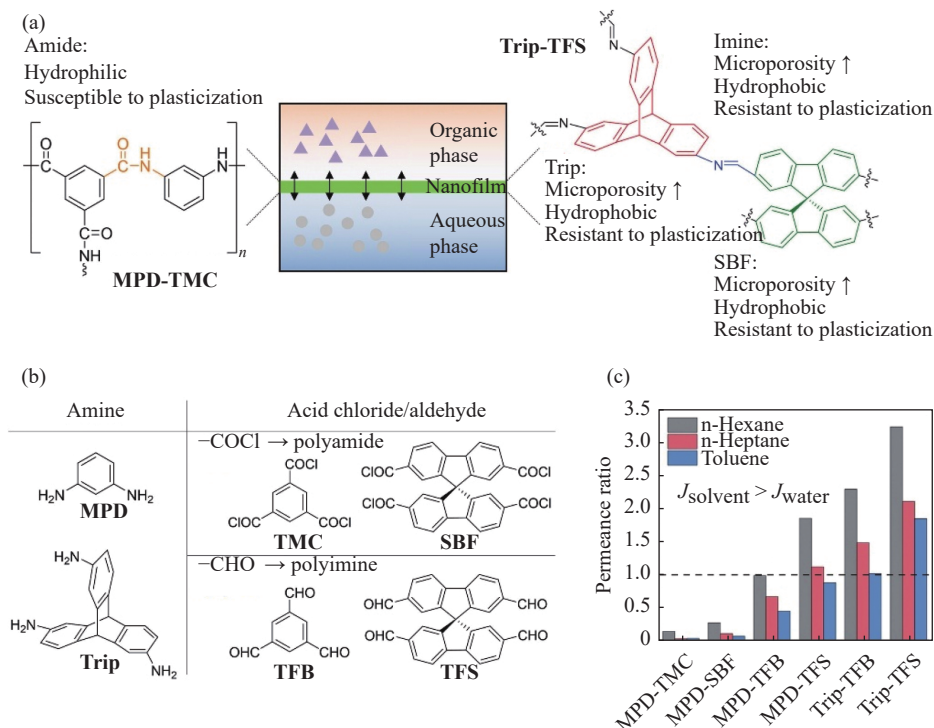


图4 (a) 扭曲单体构筑分离层示意图; (b) 胺类、酰氯类和醛类化合物的化学结构; (c) 微孔聚亚胺膜的烃类溶剂(正己烷、正庚烷、甲苯)与水的渗透率之比[36]

Fig. 4 (a) Schematic diagram of twisted monomer building separation layer; (b) Chemical structure of amines, acid chlorides, and aldehydes; (c) Permeance ratio of hydrocarbon solvents (n-hexane, n-heptane, and toluene) to water for microporous polyimine membranes[36]

3.2 极性与非极性界面调控

除了 OSN 普遍存在的溶胀和塑化问题外,传统 IP 生成的聚酰胺分离层的极性化学本质与非极性溶剂的不相容还导致界面化学失配。首先,两者存在显著的界面能失配,聚酰胺网络富含酰胺键、羧基等极性基、可形成氢键的官能团,表面能较高,而非极性烃类混合物的表面能极低。两者间巨大的表面能差异导致极高的界面张力,使得溶剂难以有效润湿膜表面并渗入孔道进行浸润^[39]。此外,非极性溶剂在传统 OSN 膜中传输机制受限,在亲水/极性聚合物体系下非极性溶剂的传输主要依赖于低效的活化扩散,只能通过致密聚合物链间的瞬态自由体积,缺乏连续的优先传输路径。

传统聚酰胺主要由多元胺与酰氯通过 IP 形成^[40](如图 5(a, b)),其亲水表面的水接触角通常为 $30^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 。膜表面未反应的羧基和氨基越多,接触角越小,亲水性越强,对非极性溶剂的初始润湿阻力也越大,渗透率越低。本课题组^[41]在极性溶剂分离方面已有一系列成果,提出了新型超快共价三嗪骨架(CTF)膜,该膜展现出强大的有机溶剂运输能力,抗酸、碱和有机溶剂溶胀,并具有可恢复的 OSN 工艺分离性能。Livingston 课题组^[42]使用 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 作为中间层、通过 MPD 与 TMC 反应制备的聚酰胺复合膜,对非极性溶剂如甲苯、正庚烷的渗透率极低,且活化后无明显提升(图 5(c))。Han 课题组^[43]报道了一种双功能分子工程策略,对 OSN 膜进行极性/非极性界面调控,将具有疏水性富氟侧基的非共面扭曲片段原位嵌入柔性亲水性聚酰胺主链中,选用 4,4'-氧双[3-(三氟甲基)苯胺]与 TMC 制备了兼具刚柔性的高度交联三维互连 Janus 微孔框架。此外,聚合物主链上富氟的 $-\text{CF}_3$ 侧基使膜具有亲水-疏水双重特性,并为调控溶剂溶解和抗溶胀稳定性提供了额外的自由度,所得膜表现出前所未有的高渗透性、低 MWCO 及持久的化学稳定性,对非极性溶剂己烷的渗透率达到了 $47.4 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。

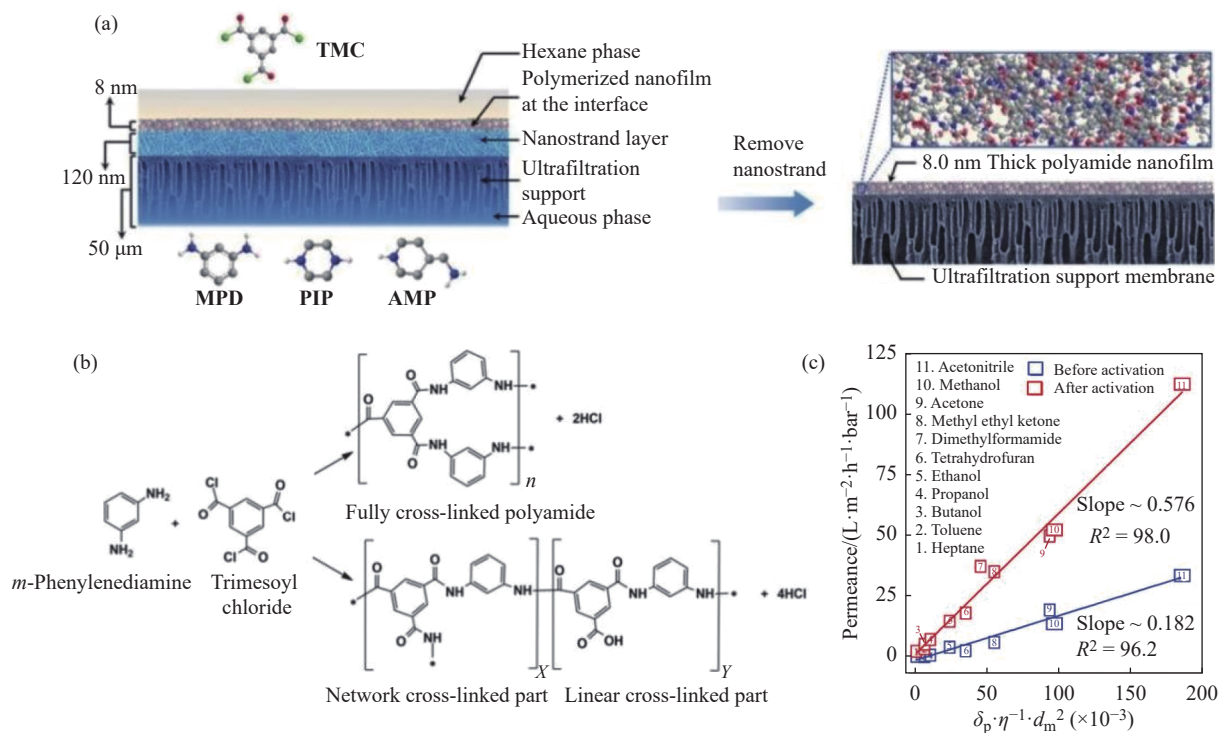


图 5 (a) 聚酰胺分离层制备示意图及 (b) 生成聚合物的可能化学式; (c) 膜的溶剂渗透率与溶剂性质(黏度、摩尔粒径和溶解度参数)的关系图^[42]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of the preparation of the polyamide separation layer and (b) possible chemical formula of polymer formation; (c) Relationship between the solvent permeance of the membrane and the comprehensive solvent properties (viscosity, molar diameter and solubility parameter)^[42]

3.3 渗透性-选择性权衡

渗透性-选择性权衡是膜分离领域的经典瓶颈,膜层越致密,渗透性越低而选择性越高,其突破需要能实现协同优化的新型材料与结构设计。为提升膜在处理非极性体系时的渗透性,利用扭曲单体构筑分离层^[30,44,45]或直接使用共轭微孔聚合物(CMP)^[46]作为膜材料已成为极具前景的分子设计策略。在 IP 过程中,

采用具有非平面、螺旋或螺环结构的扭曲单体参与反应, 如 Smith 课题组^[36]结合三维刚性单元设计并制备了微孔聚亚胺 TFC 膜, 显著提升膜的微孔性、疏水性, 成功降低了液态烃类混合物的渗透阻力, 制备的 Trip-TFS 膜甲苯渗透率比传统 MPD-TMC 膜高出 340%。Xue 课题组^[47]通过超酸催化的乙酰基环聚反应, 构筑了可实现分级自由体积调控且具有局部收缩的低表面能传质通道的氟化 CMP 膜, 己烷归一化渗透率达 2272 L/(m²·h·bar·nm), 是迄今报道的聚合物膜最高值, 突破了渗透性-选择性权衡。

MOF 因其极高的表面积、可控的孔隙率、可功能化的孔壁、可调节的化学组成以及结构的柔韧性, 被广泛研究^[48]。基于此, Xue 课题组^[49]创新性地通过数学模型指导的精准设计与可控制备, 成功开发出高通量 MTV-MOF 中空纤维膜, 其具有交替宽窄通道的独特微结构, 通过窄窗口实现分子筛分, 同时宽通道保障了快速传输(图 6(a)), 从而打破了渗透性与选择性的传统权衡, 表现出超高的甲苯渗透性且对甲苯和间二甲苯的分离系数(SF)仍高达 234.3, 为工业分离过程提供了巨大的应用潜力(图 6(b, c))。

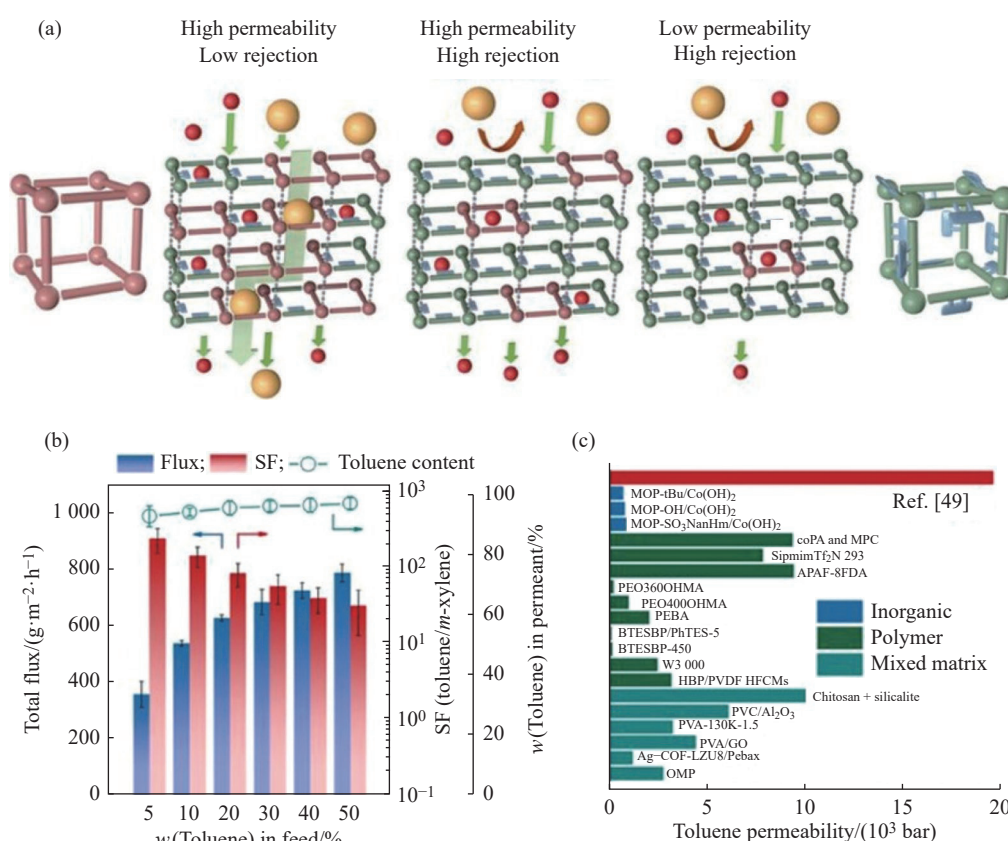


图 6 (a) MTV-MOF 膜的通道调控示意图; (b) 甲苯/间二甲苯分离性能; (c) MTV-MOF 膜甲苯渗透率与其他先进膜的比较^[49]

Fig. 6 (a) Channel control schematic of MTV-MOF; (b) Toluene/m-xylene separation performance; (c) Toluene permeability of MTV-MOF membrane compared with other state-of-the-art membranes^[49]

为了寻找类似的范式转变, Li 等^[50]合成了两亲性多元嵌段胺(MOA), 它由 1 个中心胺链段和 2 个疏水低聚嵌段组成, 并通过基于自组装囊泡的 IP 制备了疏水性聚酰胺纳米薄膜, 其正己烷的渗透率达到(63.9±5.6) L/(m²·h·bar), 输送非极性液体的速率比传统亲水性纳米膜快 100 多倍(图 7)。

PIM 的刚性梯状结构提供了固有的微孔性, 促进了分子传输并提升了膜的选择性^[31,51]。然而, PIM 的宽孔径分布导致醇/烃类共沸物的分离精度下降。为克服这一限制, Zhu 课题组^[52]创新性地提出了设计具有精确定制微孔结构的膜, 满足了对紧凑、尺寸选择性高分子框架的关键需求, 能以分子级精度区分醇和烃类分子。通过“点击化学”合成了一种具有螺环结构和乙烯基醚酮单元的聚合物, 该结构在抑制链段紧密堆积的同时, 形成了均匀且尺寸可控的微孔结构, 有利于分子筛分和快速传输, 实现了醇类从醇-烃共沸物中的选择性渗透。该膜在乙醇/环己烷和乙醇/庚烷体系中的分离因子分别高达 330 和 74, 同时能耗比传统方法降低了 2~3 个数量级。

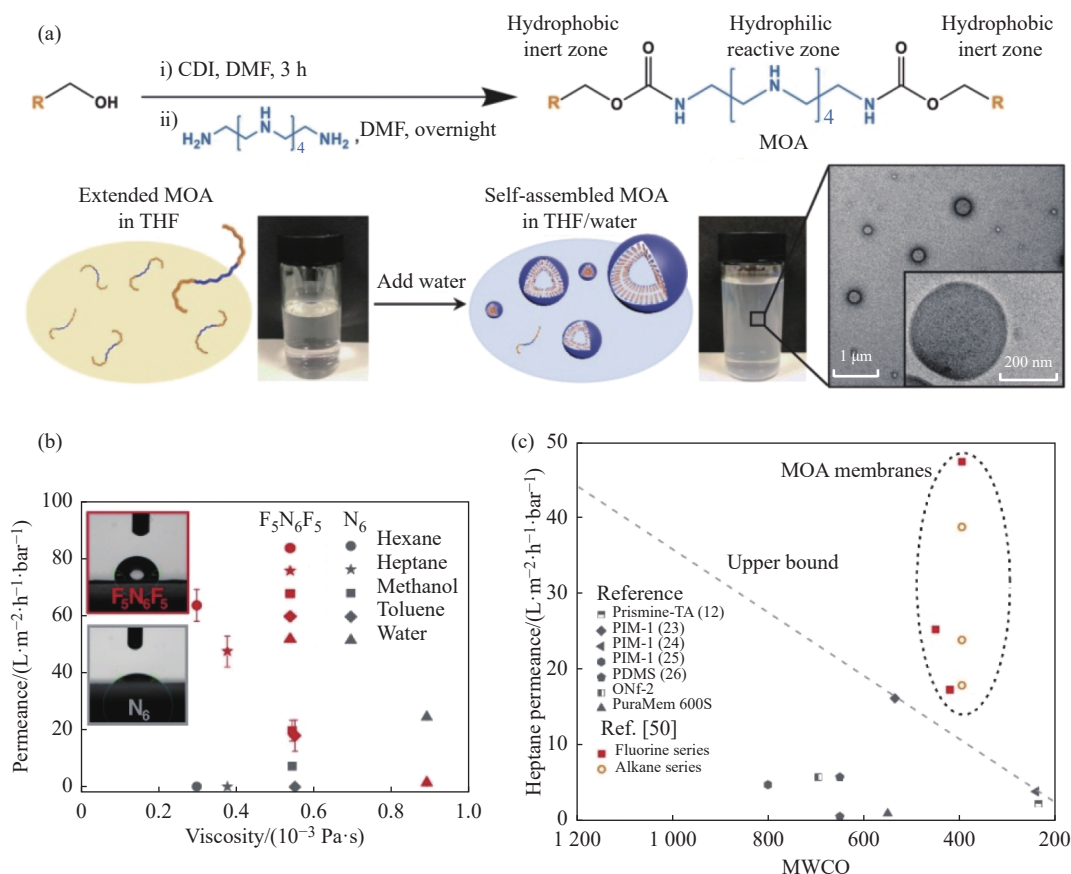


图 7 (a) MOA 的合成路线以及加入水形成自组装胶束或囊泡的示意图; (b) $F_5N_6F_5$ 和 N_6 膜的溶剂渗透率与溶剂黏度的关系; (c) MOA 膜和文献报道的膜之间的庚烷渗透率和聚苯乙烯标记物 MWCO 的比较^[50]

Fig. 7 (a) Synthesis route of MOA and schematic diagram of self-assembled micelles or vesicles formed by adding water; (b) Relationship between solvent permeance and solvent viscosity of $F_5N_6F_5$ and N_6 membranes; (c) Comparison of heptane permeance and MWCO for polystyrene markers between MOA membranes and membranes reported in the literature^[50]

引入氟基团是制备用于烃分离的疏水性 OSN 膜的常用方法^[50,53,54], 通过分子设计可显著提高膜的选择性。Zhu 课题组^[55] 基于分子结构精细调控聚合物链堆积与微孔结构, 设计了具有可编程分子链结构的系列氟化聚酰亚胺膜, 其分子工程化的微孔能实现精确的分子选择性和快速的液体传输, 其中 A1M3-M 膜对甲醇的渗透率高达 12.9 L/(m²·h·bar)。该系列膜材料对碳数不超过 40 的烃类展现出可调变的渗透选择性, 成功将煤油-石蜡混合物中碳数为 10~13 的烃类组分的相对质量分数从 50% 富集至 97%(图 8)。

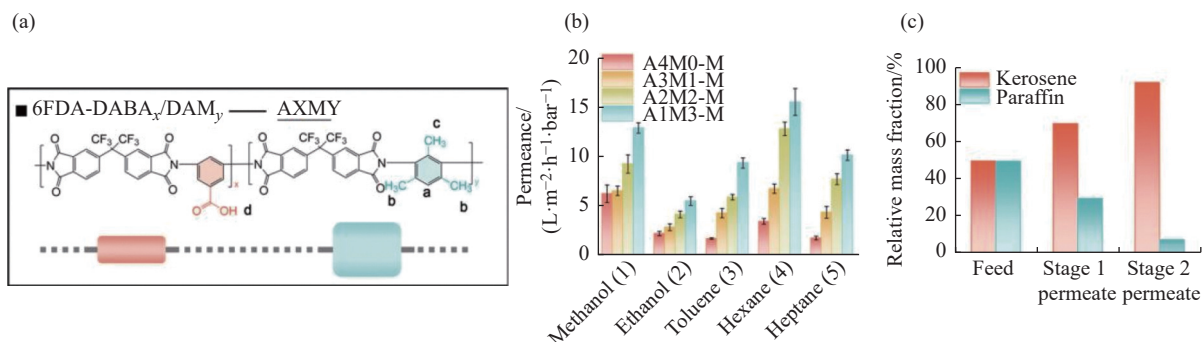


图 8 (a) 非对称氟化聚酰亚胺膜的合成示意图; (b) 有机溶剂渗透率; (c) 二级分离过程渗透物中煤油和石蜡的相对组分质量分数^[55]

Fig. 8 (a) Synthesis of asymmetric fluorinated polyimide membranes; (b) Organic solvent permeability of membranes; (c) Relative content of kerosene and paraffin in the permeate of the secondary separation process^[55]

Xu 课题组^[56] 基于烷烃-离子液体界面策略成功合成了具有分子门控效应的全芳香族含氟聚酰胺 (FAFPA) 纳米薄膜, 其中氟化基团作为门控基元, 主导 FAFPA 中亚纳米通道化学环境与空间结构的激活与

重构。当用乙醇或丙酮触发时,FAFPA 纳米薄膜对正己烷的渗透率分别显著提升了 16 倍和 24 倍,相比之下,传统聚酰胺膜仅提升 3 倍。在门控开启的状态下,FAFPA 纳米膜对 1,3,5-三异丙基苯(TIPB)的分离因子大约为 33(图 9)。

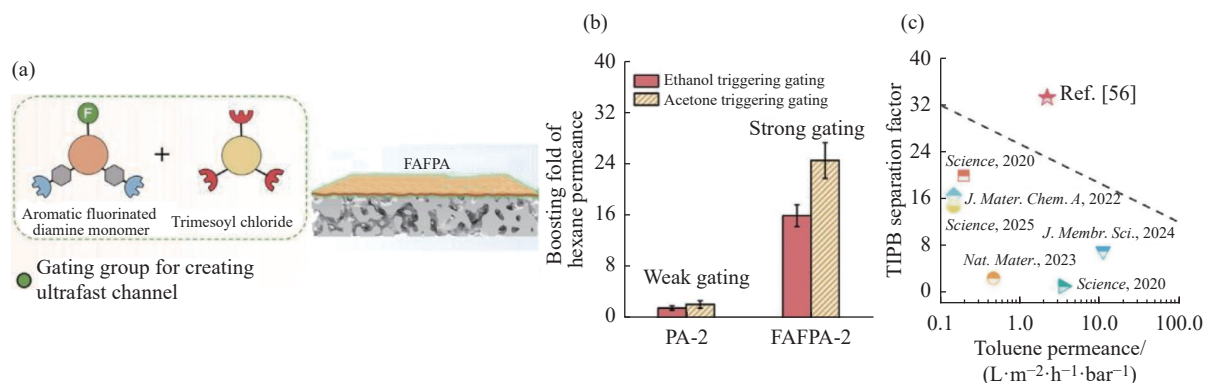


图 9 (a)具有门控效应的含氟聚酰胺纳米设计示意图;(b)门控触发下纳米膜己烷渗透率提升倍数比较;(c)TIPB 分离因子和甲苯渗透率与文献报道的比较^[56]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of fluorine-containing polyamide nano-design with gating effect; (b) Comparison of hexane permeability enhancement multiples of nano-membrane under gating trigger; (c) Comparison of TIPB separation factor and toluene permeability with literature reports^[56]

综上所述,应对非极性有机溶剂体系纳滤膜的挑战,需采取以稳定结构为基础,协同优化传质与筛分的系统性策略。通过材料创新解决稳定性和界面化学失配的难题,并通过结构设计突破渗透性-选择性权衡。未来,基于分子模拟指导的精准膜材料设计以及面向复杂真实体系的膜结构定制化,将是该领域持续突破的关键方向。

4 总结和展望

本文综述了用于非极性有机溶剂体系纳滤膜的研究进展,包括聚合物膜、陶瓷膜和纳米复合膜的制备方法、材料选择及筛分机理。OSN 膜面临的核心挑战是长期稳定性不足、界面化学失配和渗透性-选择性权衡。为应对这些挑战,研究人员提出了多种策略:通过化学交联、引入疏水基团、分子工程设计来抑制溶胀和塑化,并提升与非极性溶剂的相容性;通过扭曲单体、CMP、MOF 颗粒等构建快速传质通道,以及通过分子设计精确定制微孔结构来提升选择性。

尽管非极性有机溶剂体系纳滤膜研究进展显著,但仍存在机制尚不明确的问题,例如非极性溶剂与膜材料本征相互作用对膜结构演变和分离性能的影响机制。未来的研究需在以下两个方面深化:其一,开发新型高性能耐溶剂聚合物,针对现有材料长期稳定性不足,需通过分子设计开发更高本征刚性、更强交联能力和更优异耐溶剂性的新型聚合物,尤其针对极端非极性溶剂环境;其二,多尺度模拟与理论指导,借助分子动力学模拟、密度泛函理论等计算工具,深入理解溶质-溶剂-膜相互作用机制,为新型膜材料和结构的理性设计提供理论指导,实现从“试错法”到“设计法”的转变。通过材料创新和多学科交叉融合,非极性有机溶剂体系纳滤膜有望在解决工业分离难题、推动绿色节能化工发展中发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] MARCHETTI P, JIMENEZ-SOLOMON M F, SZEKELY G, LIVINGSTON A G. Molecular separation with organic solvent nanofiltration: A critical review [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 10735-10806.
- [2] MERLET R, WINNUST L, NIJMEIJER A, AMIRILARGANI M, SUDHÖLTER E J R, DE SMET L C P M, SALVADOR-COB S, VANDEZANDE P, DORBEC M, SLUIJTER S, VAN VEEN H, VANDELFT Y, WIENK I, CUPERUS P, BEHERA S, HARTANTO Y, VANKELECOM I F J, DE WIT P. Comparing the performance of organic solvent nanofiltration membranes in non-polar solvents [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 93(9): 1389-1395.

- [3] WANG Z, LUO X, ZHANG J, ZHANG F, FANG W, JIN J. Polymer membranes for organic solvent nanofiltration: Recent progress, challenges and perspectives [J]. *Advanced Membranes*, 2023, 3: 100063.
- [4] SZEKELY G, JIMENEZ-SOLOMON M F, MARCHETTI P, KIM J F, LIVINGSTON A G. Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: From fabrication to application [J]. *Green Chem*, 2014, 16(10): 4440-4473.
- [5] VANDEZANDE P, GEVERS L E M, VANKELECOM I F J. Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, 37(2): 365-405.
- [6] TAO M, XUE L, LIU F, JIANG L. An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2943-2948.
- [7] DING Y, WANG J, WU J, WANG J, LIU F. Binary nanofibrous membranes with independent oil/water transport channels for durable emulsion separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 673: 121484.
- [8] GAO A, LIU F, XIONG Z, YANG Q. Tunable adhesion of superoleophilic/superhydrophobic poly(lactic acid) membrane for controlled-release of oil soluble drugs [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 49-58.
- [9] SUN H, WANG N, XU Y, WANG F, LU J, WANG H, AN Q F. Aromatic-aliphatic hydrocarbon separation with oriented monolayer polyhedral membrane [J]. *Science*, 2024, 386(6725): 1037-1042.
- [10] KUSHIDA W, GONZALES R R, SHINTANI T, MATSUOKA A, NAKAGAWA K, YOSHIOKA T, MATSUYAMA H. Organic solvent mixture separation using fluorine-incorporated thin film composite reverse osmosis membrane [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4146-4156.
- [11] YOSHIWAKA Y, KITAGAWA T, SHINTANI T, NAKAGAWA K, YOSHIOKA T, MATSUYAMA H. AF2400/polyketone composite OSRO membrane for organic solvent mixture separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124150.
- [12] 王晨洋, 徐浪, 成世杰, 帅旗, 左丹英. 表面喷雾 *N,N*-二甲基乙酰胺/水-浸没沉淀相转化法制备 PVDF 多孔膜的结构和性能 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(3): 292-298.
- WANG C Y, XU L, CHENG S J, SHUAI Q, ZUO D Y. Structure and performance of PVDF porous membrane prepared by surface spraying DMAc/H₂O-immersion precipitation phase inversion method [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(3): 292-298.
- [13] TANG Y, LIU J, ZHOU B, WANG L, LIN Y, ZHANG C, WANG X. A criterion of diluent selection for the polymeric membrane formation via thermally induced phase separation process based on Hansen solubility parameter theory [J]. *Advanced Membranes*, 2022, 2: 100033.
- [14] GU S, LI S, XU Z. Organic solvent nanofiltration membranes for separation in non-polar solvent system [J]. *Green Energy & Environment*, 2025, 10(2): 244-267.
- [15] GORGOJO P, KARAN S, WONG H C, JIMENEZ-SOLOMON M F, CABRAL J T, LIVINGSTON A G. Ultrathin polymer films with intrinsic microporosity: Anomalous solvent permeation and high flux membranes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(30): 4729-4737.
- [16] LASSEUGUETTE E, MALPASS-EVANS R, CARTA M, MCKEOWN N B, FERRARI M C. Temperature and pressure dependence of gas permeation in a microporous Tröger's base polymer [J]. *Membranes*, 2018, 8(4): 132.
- [17] JIN Y, ZHANG A, DONG G, HOU J, ZHU J, ZHANG Y. Ultrathin membranes comprising polymers of intrinsic microporosity oligomers for high-performance organic solvent nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 714: 123436.
- [18] XU L, LI S, MAO H, LI Y, ZHANG A, WANG S, LIU W, LV J, WANG T, CAI W, SANG L, XIE W, PEI C, LI Z, FENG Y, ZHAO Z. Highly flexible and superhydrophobic MOF nanosheet membrane for ultrafast alcohol-water separation [J]. *Science*, 2022, 378(6617): 308-313.
- [19] MA Z, LIAN P, LI J, REN Y, SHI Y, MA H, GUO Y, PAN Q, YUAN S, WANG Y, LIU H, LIU L, DONG Y, SU Y, ZHAO J, AN Q, HE G, JIANG Z. Mixed matrix membranes by incorporating methyl-functionalized covalent organic framework into PDMS for high flux ethanol/water separation [J]. *Advanced Membranes*, 2025, 5: 100150.
- [20] WANG L, SUN B, ZHANG W, ZHOU X, LUO H, WU L. Covalent organic framework incorporated PDMS mixed matrix membrane for enhanced pervaporation performance in *n*-butanol/water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 530: 173697.
- [21] TANG S, WU Z, FENG G, WEI L, WENG J, RUIZ-HITZKY E, WANG X. Multifunctional sandwich-like composite film based on superhydrophobic MXene for self-cleaning, photodynamic and antimicrobial applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140457.
- [22] LU Y, CHAN J Y, ZHANG H, LI X, NOLVACHAI Y, MARRIOTT P J, ZHANG X, SIMON G P, BANASZAK HOLL M M, WANG H. Cyclodextrin metal-organic framework-polymer composite membranes towards ultimate and stable enantioselectivity [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118956.
- [23] WANG W, BATOOL N, MODERNE M, QUINTANA GONZÁLEZ J J, PETIT E, FLAUD V, CHÈVREMONT W, LAJAUNIE L,

- AUBERT T, VOIRY D. Single-layer silica nanosheets with in-plane porosity enable high-performance nanolaminate membranes for organic solvent nanofiltration [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(2): 2229-2238.
- [24] LIN R, ZHAO Q, CHU H, FENG F, ZHOU X, JIANG X, SHAO L, ZHANG Y. Nanofiller-confined spatial fluctuation in monomer diffusion synthesizing ultrafast reverse osmosis membranes driven by hydrogen-bonding networks [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 9978.
- [25] HE Y, LI G, LIN H, HAN Q, YE Y, WANG J, LIU F. Enhanced Mg^{2+}/Li^{+} separation by amino crown ether composite nanofiltration membrane with Mg^{2+} transport barrier [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 709: 123137.
- [26] SHEN T, ZHENG Y, NAN Y, YUE Z, GAO S, JIN J. Sub-1 Å precision tuning interlayer spacing of robust graphene oxide membranes for high-selectivity molecular sieving [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 36(8): e16359.
- [27] ZEIDLER S, PUHLFÜRSS P, KÄTZEL U, VOIGT I. Preparation and characterization of new low MWCO ceramic nanofiltration membranes for organic solvents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 470: 421-430.
- [28] ISHAK N F, HASHIM N A, OTHMAN M H D, MONASH P, ZUKI F M. Recent progress in the hydrophilic modification of alumina membranes for protein separation and purification [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 915-925.
- [29] SHI D, HUANG F, XUE K, SHI X, ZHU N, YU K, ZHANG Z, DUAN Y, CHEN T, YUAN H, YANG H, ZHAO W, IMBROGNO J, ZHAO D. Scalable metal-organic framework membranes through nonclassical crystallization for molecular separation [J]. *Science Advances*, 11(49): eadz5237.
- [30] WU H, XU Y, TANG Q, WU B, WU P. Microstructure engineering of polyamide membranes for ultrafast polar and non-polar solvent transport [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 8414.
- [31] THOMPSON K A, MATHIAS R, KIM D, KIM J, RANGNEKAR N, JOHNSON J R, HOY S J, BECHIS I, TARZIA A, JELFS K E, MCCOOL B A, LIVINGSTON A G, LIVELY R P, FINN M G. *N*-Aryl-linked spirocyclic polymers for membrane separations of complex hydrocarbon mixtures [J]. *Science*, 2020, 369(6501): 310-315.
- [32] JANG H Y, JOHNSON J R, MA Y, MATHIAS R, BHANDARI D A, LIVELY R P. Torlon® hollow fiber membranes for organic solvent reverse osmosis separation of complex aromatic hydrocarbon mixtures [J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(12): e16757.
- [33] GUGLIUZZA A, DRIOLI E. PVDF and HYFLON AD membranes: Ideal interfaces for contactor applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 300(1-2): 51-62.
- [34] CHISCA S, MUSTEATA V E, ZHANG W, VASYLEVSKYI S, FALCA G, ABOU-HAMAD E, EMWAS A H, ALTUNKAYA M, NUNES S P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation [J]. *Science*, 2022, 376(6597): 1105-1110.
- [35] REN Y, MA H, KIM J, AL OTMI M, LIN P, DAI C, LEE Y J, ZHAI Z, JANG W J, YANG S, SARSWAT A, FELIACHI Y, SAMPATH J, REALFF M J, LIVELY R P, GUO S. Fluorine-rich poly(arylene amine) membranes for the separation of liquid aliphatic compounds [J]. *Science*, 2025, 387(6730): 208-214.
- [36] LEE T H, BALCIK M, ALI Z, JOO T, RIVERA M P, PINNAU I, SMITH Z P. Microporous polyimine membranes for efficient separation of liquid hydrocarbon mixtures [J]. *Science*, 2025, 388(6749): 839-844.
- [37] 韩蔚瑶, 张彩丽, 翁云宣. 抗溶胀型聚酰亚胺气体分离膜的制备及其研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(6): 655-668.
- HAN W Y, ZHANG C L, WENG Y X. Preparation and research progress of polyimide membranes in gas separation with anti-plasticization property [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2020, 50(6): 655-668.
- [38] LIU W, JIANG X, YANG Y, GUO L, WANG H, SHAO L. Mixed matrix membranes containing exceptional Bi-HHTP MOF for highly-efficient CO_2/N_2 separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 735: 124576.
- [39] WANG T, HU J, OUYANG R, WANG Y, HUANG Y, HU S, LI W X. Nature of metal-support interaction for metal catalysts on oxide supports [J]. *Science*, 2024, 386(6724): 915-920.
- [40] 刘佳欢, 王建强, 刘富. 单体扩散控制界面聚合制备聚酰胺薄层复合纳滤膜研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(4): 194-205.
- LIU J H, WANG J Q, LIU F. Research progress in preparation of polyamide nanofiltration membranes by monomer diffusion controlled interfacial polymerization [J]. *Membrane Science and Technology(Chinese)*, 2025, 45(4): 194-205.
- [41] LI G, LIU Y, HE Z, SHI K, LIU F. Retrievable ultrafast covalent triazine framework membranes for organic solvent nanofiltration [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 484: 149488.
- [42] 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.
- [43] ZHENG F, PAN Z, LIAO Y, ZHAN J, FANG S, PANG J, ZHANG T, HAN G. Polyamide nanofilms with Janus microporous framework for sustainable solvent filtration [J]. *Nature Communications*, 2025, 17(1): 1288.
- [44] LEE T H, BALCIK M, WU W N, PINNAU I, SMITH Z P. Dual-phase microporous polymer nanofilms by interfacial polymerization

- for ultrafast molecular separation[J]. *Science Advances*, 10(33): eadp6666.
- [45] JIANG Z, DONG R, EVANS A M, BIERE N, EBRAHIM M A, LI S, ANSELMETTI D, DICHTEL W R, LIVINGSTON A G. Aligned macrocycle pores in ultrathin films for accurate molecular sieving [J]. *Nature*, 2022, 609(7925): 58-64.
- [46] XU J, JIANG R, QIU Z, CHEN C, LIU B, HU X, WANG B, ZHANG M, SHEN L, LIN H. Conjugated microporous polymer for membrane separation: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131795.
- [47] XU Z, CHEN Z, ZHONG X, YANG S, CHEN Y, FENG Y, ZHANG P, LI Y, XUE M, CHEN X. Microenvironment engineering of conjugated microporous polymer membranes enabling ultrahigh solvent permeability and molecular sieving [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2026, 148(2): 2719-2727.
- [48] 李兴祥, 阎明政, 王宪实, 马军, 周宗尧. 有机溶剂纳滤薄层纳米复合膜的最新研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(3): 189-200.
- LI X X, YAN M Z, WANG X S, MA J, ZHOU Z Y. The development of thin-film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration [J]. *Membrane Science and Technology(Chinese)*, 2025, 45(3): 189-200.
- [49] CHEN Z, LI B, LIU Y, XU Z M, ZHONG X F, ZHANG P P, LIU L M, LI Y, XUE M, CHEN X M. Multivariate MOF hollow fiber membranes with precision-tuned subnanometer channels toward aromatic hydrocarbon separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(32): e202508510.
- [50] LI S, DONG R, MUSTEATA V E, KIM J, RANGNEKAR N D, JOHNSON J R, MARSHALL B D, CHISCA S, XU J, HOY S, MCCOOL B A, NUNES S P, JIANG Z, LIVINGSTON A G. Hydrophobic polyamide nanofilms provide rapid transport for crude oil separation [J]. *Science*, 2022, 377(6614): 1555-1561.
- [51] BRUNO N C, MATHIAS R, LEE Y J, ZHU G, AHN Y H, RANGNEKAR N D, JOHNSON J R, HOY S, BECHIS I, TARZIA A, JELFS K E, MCCOOL B A, LIVELY R, FINN M G. Solution-processable polytriazoles from spirocyclic monomers for membrane-based hydrocarbon separations [J]. *Nature Materials*, 2023, 22(12): 1540-1547.
- [52] LI J, FANG Y, XIONG R, FENG W, GUO H, LI F, ZHANG M, WANG S, FANG C, ZHU B, LEE Y M, ZHU L. Spirocyclic poly(vinylene ether ketone) membranes with enhanced microporosity for energy-efficient alcohol-hydrocarbon azeotrope separation [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 10000.
- [53] PARK S H, ALAMMAR A, FULOP Z, PULIDO B A, NUNES S P, SZEKELY G. Hydrophobic thin film composite nanofiltration membranes derived solely from sustainable sources [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(3): 1175-1184.
- [54] ALDURAEI F, ABDULHAMID M A, GEBREYOHANNES A Y, PEEVA L, LIVINGSTON A, NUNES S P, SZEKELY G. Thin-film composite membranes with contorted monomer for high-flux isothermal refining [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 700: 122712.
- [55] FENG W, LI F, LI J, LI Z, XU L, GUO H, LI N, CAO X, FANG C, ZHU B, ZHU L. Asymmetrical polyimide membranes with programmable polymer chain architectures for liquid hydrocarbon fractionation[J]. *Science Advances*, 11(37): eady3674.
- [56] LI J, LIU C, ZHU C, XIN J, WANG Z, LIU Y, ZHANG C, LIANG H, YANG H, WU J, XU Z. Fully aromatic fluorinated polyamide nanofilms with molecular gating for ultrafast crude oil fractionation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 65(1): e202512620.

(责任编辑: 王吉晶)