

引用本文: 李浩硕, 于守武, 肖淑娟. 界面聚合法制备疏松纳滤膜的研究进展 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(4): 332-346.
Citation: LI Hao-shuo, YU Shou-wu, XIAO Shu-juan. Research Progress on the Preparation of Loose Nanofiltration Membranes by Interface Aggregation Method [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(4): 332-346.

· 综述 ·

文章编号: 1001-5493(2025)04-0332-15

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025040332

界面聚合法制备疏松纳滤膜的研究进展*

李浩硕, 于守武**, 肖淑娟**

(华北理工大学材料科学与工程学院, 唐山 063210)

摘要: 界面聚合 (IP) 法具有反应时间短、操作简单且易于工业化等优点, 已成为纳滤膜制备的重要方法之一。近年来, 疏松纳滤膜 (LNMs) 因其在印染废水处理中能同时实现染料高截留和二价盐高渗透的特性而受到广泛关注。文章综述了通过 IP 法制备 LNMs 的研究进展, 详细分析了单体结构优化、添加剂调控以及反应工艺参数优化对膜性能的影响。总结了当前在提高膜渗透通量、选择性、抗污染性及稳定性方面的策略, 并探讨了其在工业化应用中面临的挑战和前景。

关键词: 疏松纳滤膜, 界面聚合法, 水相单体, 工艺参数

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A

1 前言

近几十年来, 我国纺织印染行业发展迅速, 其产生的印染废水占我国污水排放总量的 35% 左右, 已成为环境保护的重要挑战^[1,2]。印染废水表现出成分复杂、色度高、含盐量高和降解处理难度大等特点, 但其中的染料和盐可以进一步分离回收, 若不经处理直接排放, 不仅会造成严重的环境污染, 还会造成资源浪费^[3]。因此, 探究高效的印染废水处理方法, 实现染料和盐的分离十分重要。传统的印染废水处理方法有物理吸附法^[4]、高级氧化法^[5]、化学混凝法^[6]和生物降解法^[7]等, 但这些方法存在能耗高、操作复杂、分离效率低等缺点。膜分离技术由于绿色节能、反应条件温和、工艺简单且能有效分离染料和盐等优点, 被广泛应用于水处理领域^[8]。

纳滤膜 (NF) 的孔径范围为 0.5~2.0 nm, 截留分子量 (MWCO) 为 200~1000 Da, 通常适用

于染料的截留。NF 为压力驱动膜, 通常为支撑层和选择层构成的薄膜复合膜 (TFC)。其中, 选择层因其孔径小且物化性质独特, 决定了膜的分选性能。目前, 选择层的制备方法有界面聚合 (IP) 法^[9,10]、共沉淀法^[11-15]、层层自组合法^[16,17]、原位生长法^[18-21]以及共混法^[22-24]等, 其中界面聚合法由于反应速度快、操作简单、过程易于调控, 已广泛应用于工业生产。市面上的 NF 大多采用 IP 法制备, 如 NF90、Serpo NF6。但是, 由于哌嗪酰胺类 NF 的选择层交联密度高、渗透通量小, 其不仅能够截留染料, 还对二价盐有 95% 以上的截留率, 无法将染料和二价盐有效分离。因此, 通过对选择层结构进行设计和优化, 使膜仅截留染料而允许二价盐透过, 提高染料和盐的分离效率。

为提高膜的渗透通量以及染料和二价盐的分离效率, 2004 年 Bruggen 等^[25]首次提出疏松纳滤膜 (LNMs) 的概念。与传统 NF 相比, LNMs 的选择层网络结构更为疏松, 可以同时实

* 收稿日期: 2024-11-28

基金项目: 华北理工大学医工融合项目 (项目号 ZD-YG-202405)。

作者简介: 李浩硕 (2000—), 硕士研究生, 研究方向为功能膜分离材料。

**通信作者: 于守武, E-mail: yushouwu@ncst.edu.cn; 肖淑娟, E-mail: xiaosj@ncst.edu.cn

现染料的高截留和二价盐的高渗透^[26]。其分离机制主要为尺寸筛分效应、道南 (Donnan) 效应、介电效应等的协同作用^[11]。Donnan 效应又称静电相互作用, 揭示了带电物质在带电膜中的浓度分配差异。其具体表现: 与膜带电性相同的离子, 随着价态的升高, 其截留率升高; 与膜带电性相反的离子, 随着价态的升高, 其截留率降低。该效应可以用来解释不同带电离子表现出的不符合尺寸筛分效应的截留行为。为了得到具有疏松结构的选择层, 需要对 IP 工艺进行优化。从整个 IP 过程中寻找可以改性的部分, 实现染料和二价盐的高效分离。

本文梳理了近年来 IP 法制备 LNMs 的相关研究, 从单体选择、添加剂调控以及反应工艺参数优化等方面进行综述, 并指出当前面临的挑战和问题。

2 单体改性调控界面聚合

小分子水相单体无水哌嗪 (PIP)、间苯二胺 (MPD) 和油相单体 1,3,5-三三甲酰氯 (TMC) 因其反应速度快、分子体积小、交联密度高, 被广泛应用于 NF 的制备。然而, 这种 IP 反应体系反应速度极快、难以控制, 所制备的 NF 具有高交联密度, 不仅导致膜的渗透通量降低, 还不利于染料与二价盐分离。因此, 选择分子体积大、官能团反应活性低、官能团数量少、扩散速率慢的单体, 可以减缓 IP 反应速度, 从而实现 LNMs 的可控制备。

2.1 水相单体

水相单体的分子结构决定了选择层的致密程度、亲水性、带电性等物化性质。为调节 NF 的结构性能, 研究者们探究了多种新型水相单体代替 PIP。其中, 采用具有长分子链线性结构的单体是一种可行的策略。Ding 等^[27]采用一锅法合成了一种新的磺化聚乙烯亚胺 (SPEI), 并与 TMC 进行 IP 反应 (图 1(a))。引入的磺酸基团一方面抑制了 SPEI 和 TMC 之间的交联反应, 另一方面提高了 PEI 的极性, 使其在有机相中的溶解度降低, 进而降低在油相中的扩散速率。在优化制膜工艺参数后, 最佳性能膜的水通量高达 $411 \text{ L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$, 对维多利亚蓝 B、刚果红 (CR)、甲基蓝 (MB) 和活性红 120 的截留率均高于 97%, 而对硫酸钠 (Na_2SO_4) 和氯化钠 (NaCl)

的截留率分别为 8.4% 和 3.2%。此外, 磺酸基团带来的更具亲水性的负电荷表面, 使该膜表现出优异的防污性能和稳定性 (图 1(b)、(c))。

除线性结构外, 研究人员还采用具有立体空腔结构的单体作为水相单体, 构建高性能 LNMs。Zhao 等^[28]首次以 RCC3 分子笼为水相单体, 通过 IP 法制备了 LNMs (如图 1(d))。RCC3 是一种具有永久空腔结构的三维有机胺类化合物, 具有良好的稳定性和独特的四面体对称性, 包含 4 个有效直径约为 7 Å 的窗口。与 PIP 相比, RCC3 更大的分子尺寸能提供更大的膜孔隙, 使膜的平均孔径从 0.57 nm 增加到 0.96 nm。IP 反应引入 RCC3 后, 其分子水平大小的体积和丰富的一 NH 基团促进了聚合物链和膜中单个笼状分子之间分子水平的混合, 从而避免了 RCC3/PIP-TMC 膜的界面缺陷。空腔结构和更大的链间孔引入了额外的扩散通道, 与 PIP-TMC 膜相比, RCC3/PIP(2)-TMC 膜的纯水通量提高了 5.2 倍, 染料/二价盐选择性提高了 15.2 倍, 并表现出良好的防污稳定性。

聚酰胺 LNMs 除了渗透性和选择性外, 另一个重要的特性是耐氯性。因为含氯试剂 (如 NaClO) 经常用于膜清洗, —CONH— 中的 H 原子容易受到 Cl 原子的攻击形成 —CONCl—, 使膜的稳定性降低。为开发兼具高染料和二价盐分离性与高耐氯性的新型膜, Su 等^[29]制备了含有叔胺基团的单体己亚甲基四胺 (HMTA), 并将其与 TMC 进行 IP 反应, 制备了耐氯性 LNMs (图 2(a))。HMTA 单体的刚性大环结构有利于形成疏松的膜结构, 该膜表现出 $71.0 \text{ L}\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的水通量和高于 98% 的染料截留率。同时, 叔胺与酰氯基团的反应活性低于伯胺和仲胺 (—NH₂ 和 —NH) 的反应活性, 使得 HMTA/TMC 膜的交联度降低, 在浓度为 0.2 g/L 的 NaClO 溶液中浸泡 20 d 后仍保持稳定的分离性能。Huang 等^[30]选择含强吸电子基团 (O=S=O) 的 3,3-二氨基二苯砜 (DPS) 作为反应性胺单体, 其可避免暴露的 N—H 基团受 Cl 原子的攻击 (图 2(b)), 在浓度为 2 g/L 的 NaClO 溶液中浸泡 12 h 后, 该膜的分离性能没有发生明显的变化 (图 2(c))。DPS 只能溶解在酸性水溶液中, 从而在一定程度上抑制了 IP 反应速率, 有助于疏松选择层的形成。

除了探索新型结构的胺类单体外, 含羟基

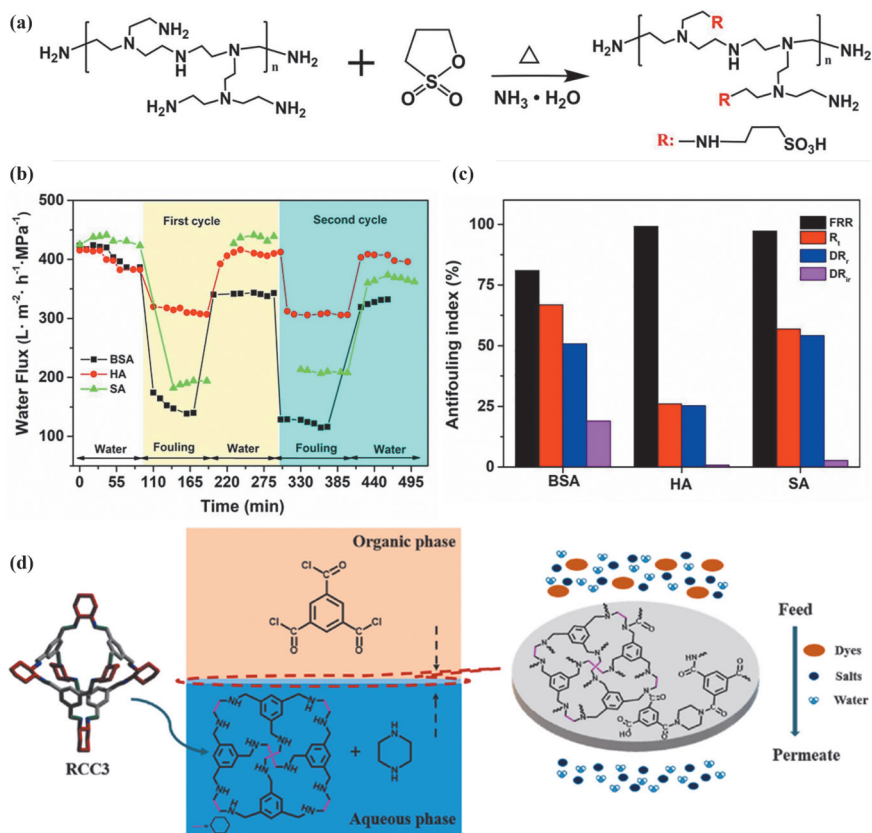


图1 (a) SPEI的合成; (b) NF-SPEI膜对BSA、HA和SA溶液的防污性能和 (c) 污垢阻力参数^[27]; (d) RCC3/PIP-TMC膜的制备流程^[28]。

Figure 1 (a) Synthesis of SPEI; (b) Antifouling performance of NF-SPEI membrane towards BSA, HA and SA solutions and (c) Fouling resistance parameters^[27]; (d) Preparation process of RCC3/PIP-TMC membrane^[28]。

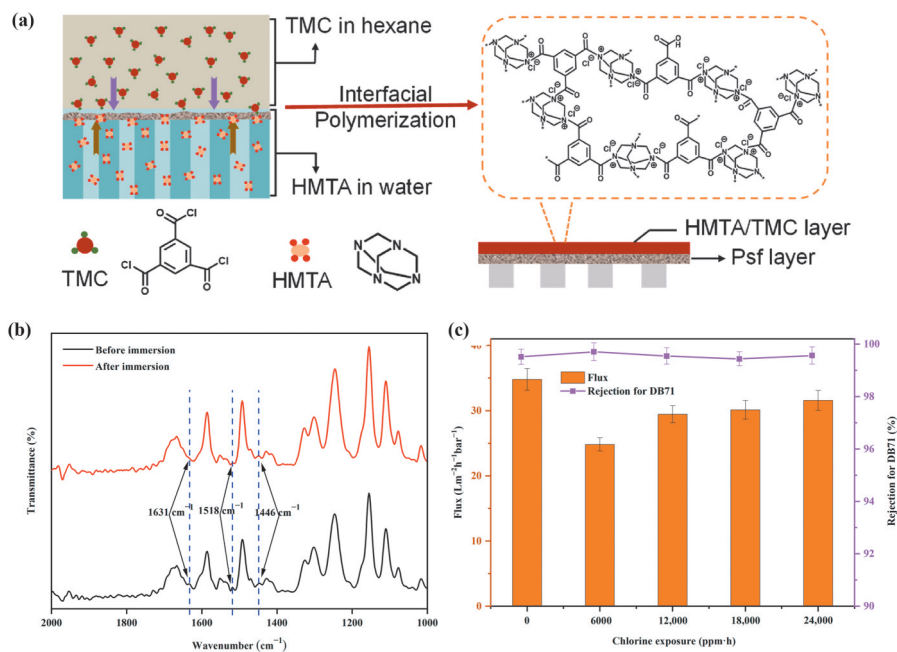


图2 (a) HMTA和TMC之间的界面反应示意图^[29]; (b) 氯浸泡前后PES-DPS-1的FTIR光谱; (c) 不同氯暴露量的PES-DPS-1的染料截留率和水通量^[30]。

Figure 2 (a) Schematic diagram of interface reaction between HMTA and TMC^[29]; (b) FTIR spectra of PES-DPS-1 before and after chlorine immersion; (c) Dye retention and water flux of PES-DPS-1 with different chlorine exposures^[30]。

的酚类单体也可以参与IP反应,与TMC形成聚酯选择层LNMs。羟基与多元酰氯的反应活性低于氨基,有利于降低选择层的交联度,且聚酯选择层不含酰胺键,因此聚酯膜往往具有比聚酰胺膜更大的孔径和更好的耐氯性。Cheng等^[31]选择季戊四醇为水相单体构建海水脱盐NF,膜虽具有良好的防污性和稳定性,但水通量只有 $1.2\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 。Jin等^[32]采用赤藓糖醇(ME)通过IP构建了LNMs,用于染料和二价盐分离(图3(a))。优化后的聚酯膜表现出 $52.4\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的透

水性,对CR的截留率高达99.4%,而 Na_2SO_4 的透过率高达90.6%。Zheng等^[33]以白藜芦醇为水相单体,NaOH为催化剂进行IP反应,制备得到的LNMs兼具优异的透水性和耐溶剂性。这主要是由于白藜芦醇独特的两亲性结构,其具有的2个疏水性苯基主链和3个亲水性酚羟基,有助于形成多孔且坚固的多酚酯结构(图3(b))。然而,ME、白藜芦醇等单体因难以合成、水溶性差和毒性等问题,其实际应用受到了限制。

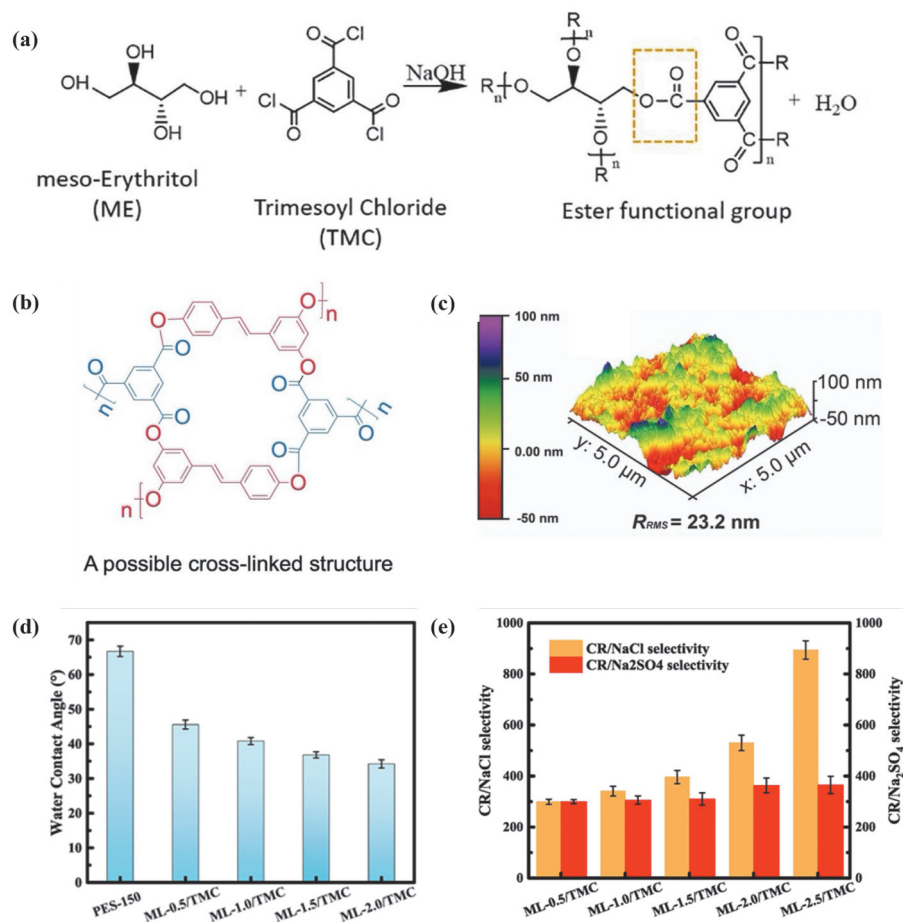


图3 (a) ME/TMC膜的制备过程^[32]; (b) 白藜芦醇与TMC反应的一种结构式; (c) 白藜芦醇/TMC膜的AFM图^[33]; (d) 不同ML浓度膜的水接触角; (e) ML/TMC膜的CR/NaCl分离选择性^[34]。

Figure 3 (a) Preparation process of ME/TMC membrane^[32]; (b) A structural formula for the reaction of resveratrol with TMC; (c) AFM diagram of resveratrol/TMC membrane^[33]; (d) Water contact angle of films with different ML concentrations; (e) CR/NaCl separation selectivity of ML/TMC membranes^[34]。

Zhu等^[34]采用天然存在于各种果蔬中的麦芽糖醇(ML)与TMC在聚醚砜(PES)基膜上制备了ML/TMC膜,ML单体具有绿色可再生、易溶于水、相对分子质量大、羟基丰富等优点,可提升膜表面的亲水性(图3(d));其较大的相对分

子质量可降低扩散速率,有利于形成疏松大孔的选择层。性能最佳膜ML-1.0/TMC,具有 $104.9\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的高水渗透通量和极高的染料/盐选择性(CR/NaCl选择性为340.8)(图3(e))。因为该膜表面光滑、亲水且带负电荷,所以其

在长期运行期间表现出优异的稳定性和防污性。此外,研究者们也探索了其他多元醇和多元酚作为水相单体制备LNMs,如具有空间三维结构的3-(4-羟基苯基)氧化膦(THPPO)^[35]和 β -环糊精(β -CD)^[9,19],以及单宁酸(TA)^[36,37]、氨基酸^[38]、聚乙烯醇(PVA)^[39]等。这些单体制备的LNMs均表现出良好亲水性、低交联度和较大孔径,在印染废水处理中表现出高效的染料与盐分离性能和优异的抗污染性。

2.2 油相单体

IP法制备的LNMs选择层的结构特性是由水相单体和油相单体的物化性质共同决定的。其中,含有三元酰氯基团的TMC是IP过程中最常见的油相单体,其极高的反应活性导致IP反应速率难以

调控。因此,Chen等^[40]以1,3,5-3-(溴甲基)苯(TBB)代替TMC制备电中性LNMs(图4(a))。TBB可以通过亲核取代与氨基反应,与TMC中的酰氯基团相比,其溴取代基的反应活性较低,且反应后不会形成酰胺键和羧基,从而使膜的稳定性增强。同时,通过二乙烯三胺(DETA)与丁二酸(SA)的酰胺化和环化反应,合成了一种具有大分子链的咪唑型抗菌水相单体——1,2-双(N-氨基乙基咪唑)乙烷(BAIE)。BAIE的大分子链结构导致其向油相中的扩散速率降低,加之TBB的低反应活性,二者协同作用制备出MWCO为1957 Da的BAIE-TBB膜(图4(b))。该膜对MgSO₄的截留率<2%,且对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出显著的抗菌能力(图4(c))。

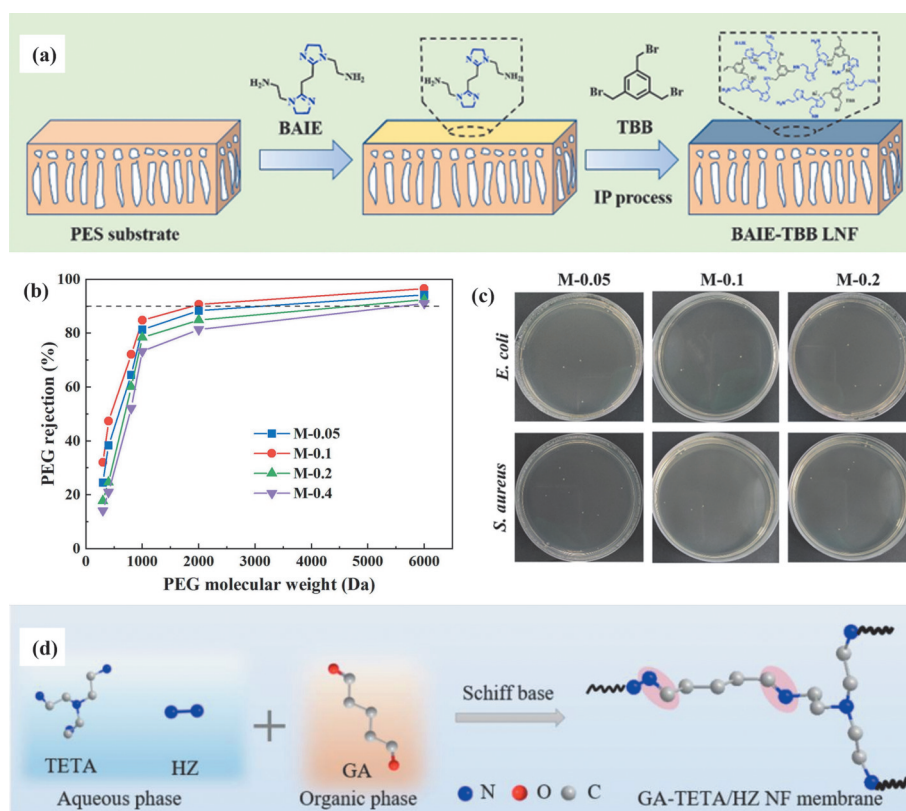


图4 (a) BAIE-TBB LNF的制备过程^[40]; (b) BAIE-TBB LNF的截留分子量^[40]; (c) BAIE-TBB LNF的抗菌效果^[40]; (d) GA和TETA/HZ的反应过程^[41]。

Figure 4 (a) Preparation process of BAIE-TBB LNF^[40]; (b) The trapped molecular weight of BAIE-TBB LNF^[40]; (c) Antibacterial effect of BAIE-TBB LNF^[40]; (d) Reaction process of GA and TETA/HZ^[41].

常温下醛基的反应活性低于酰氯基团,这种特性有利于LNMs的制备。因此,Pei等^[41]选用具有2个醛基的线性分子戊二醛(GA)作为油相单体进行IP反应(图4(d)),醛和胺的低反应活性促进了较大孔径的形成,进而提升了水和盐的

传输效率。制备的LNMs拥有 $76 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ 的水渗透通量,对MB和CR的截留率>99%,而对Na₂SO₄的截留率为4.19%。此外,该膜在各种测试条件下表现出优异的染料/盐选择性(>23),以及突出的防污性和长期稳定性,经过

3次循环测试后, 其通量恢复率(FRR)高达99.1%。

虽然通过调节油相单体的结构可以制备出性能优异的LNMs, 但是有机单体的活性易受到环境的影响, 导致IP过程难以精确控制。因此, 研究者们更倾向于发掘新型水相单体结构, 实现对选择层的调控及优化。

3 添加剂调控界面聚合

酰氯在水溶液中的溶解度可以忽略不计, 因此IP反应主要发生在有机-水界面的有机侧, 这导致水相单体的扩散速率及其与油相单体间的相互作用对选择层的交联度、表面粗糙度、表面形貌、表面电荷和厚度等物化性质产生重要影响。近年来, 研究者通过添加不同类型的

添加剂(如表面活性剂、第二水相单体、催化剂、共溶剂和纳米填料等)来调控所得膜的结构和性能。这些添加剂会通过改变水-有机界面的性质来改变水相单体分子在反应区中的分配行为和扩散速率。

表面活性剂是同时含有亲水基团和疏水基团的两亲性化合物, 如十二烷基硫酸钠(SDS)^[42]、氯化苄甲烃铵(BAC)^[43]、单月桂山梨醇(Span 20)^[44]等。这些表面活性剂的添加可以有效降低有机-水界面张力, 不仅促进单体迁移到界面区域, 还能提高聚合反应效率, 形成孔径分布均匀的选择层。Pei等^[41]添加SDS辅助IP反应, 通过调节单体的扩散行为并缩小反应区, 形成了薄而无缺陷的均匀选择性层(图5(a)、(b))。相比之

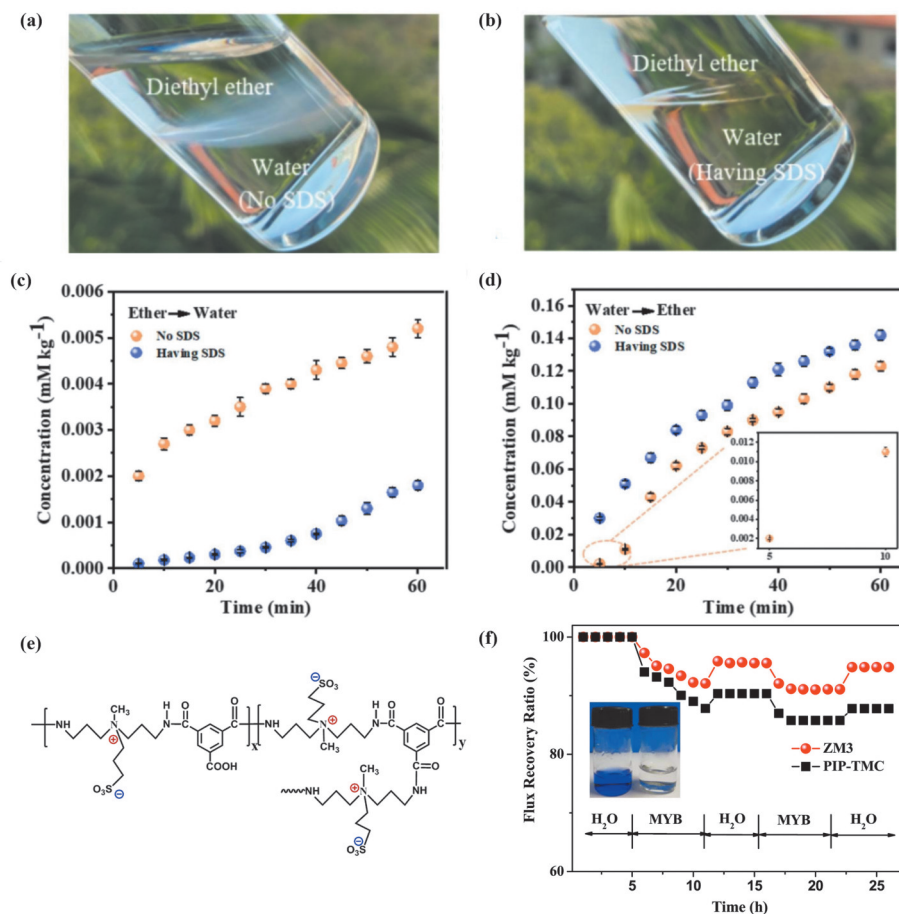


图5 GA-TETA/HZ膜制备中将SDS引入水相之前(a)和之后(b)膜的溶液照片; (c)、(d)水相和有机相中添加SDS和不添加SDS时的GA和HZ的扩散行为^[41]; (e)两性离子ZDNMA/TMC膜的膜化学结构; (f) PIP-TMC和ZM3的水通量对比^[45]。

Figure 5 Solution photos of GA-TETA/HZ membrane preparation before (a) and after (b) SDS was introduced into the aqueous phase; (c) GA and (d) HZ are monomer diffusion rates in aqueous and organic phases with and without SDS respectively^[41]; (e) Membrane chemical structure of zwitterionic ZDNMA/TMC membranes; (f) Comparison of water fluxes between PIP-TMC and ZM3^[45].

下,未添加SDS的膜形成的选择层的孔径并不均匀。这是因为在临界胶束浓度下,带负电荷的SDS在界面处形成分子层,静电相互作用促进了胺单体从水相到有机相的运输,同时抑制了GA从有机相到水相的扩散(图5(c)、(d))。除了两亲性的添加剂,Mi等^[45]合成了具有两性离子特征的功能化水相单体——3,3'-二氨基-N-甲基二丙胺(ZDNMA)。在水/正己烷界面中,ZDNMA在水中的溶解度远高于在正己烷中的溶解度,因此ZDNMA向正己烷中的扩散速率降低,形成了结构疏松的选择层(图5(e))。同时,膜表面的两性离子可以通过离子溶剂化结合大量游离水,在膜与污染物之间形成水化层,从而降低污染物的吸附,提高膜的抗污性能(图5(f))。优化后的ZM3膜的FRR高达94.9%。

除添加表面活性剂可以调节水相单体的扩散速率外,加入第二水相单体也可以通过竞争反应调控IP的反应速率。第二水相单体往往具有较大的分子体积或较低的反应活性,可与PIP共同竞争参与IP反应,从而调整水相单体的整体扩散速率和反应活性,最终形成交联密度更低、孔径更大的LNMs。

尤浩丞^[46]通过实验室自制的超支化聚酰胺胺(HPAMAM)与PIP共同作为水相单体,制备了HPAMAM/PIP-TMC膜。HPAMAM是一种大分子聚合物,分子结构支化程度丰富,且分子内部存在较大空腔,这些特性使其参与IP反应后能显著提升传统PIP纳滤膜的纯水渗透通量。由于HPAMAM的分子体积较大,其在油相单体中的扩散速率较低,同时会在一定程度上阻碍小分子PIP的扩散,从而降低选择层的交联度。通过调整2种水相单体的比例,获得了具有1224、1443、1583 Da截留分子量的膜,实现了膜孔径的可控调节,适用于分离不同的混合物体系(图6(a))。Turkan等^[47]选用带有磺酸基团的单体二钠-3-3'-二磺酸-4-4'-二氯二苯砜(S-DCDPS)和PIP作为混合水相单体,磺酸基团的引入使膜的亲水性显著增强,水渗透通量提高,同时赋予膜良好的pH和温度稳定性(图6(b))。Li等^[48]以TA和PIP作为混合水相单体制备LNMs。TA作为多酚类物质,在碱性条件下易氧化成醌基,进而与氨基发生迈克尔加成或席夫碱反应(图6(c)),形成体积更大的单体。这些

单体在油相中的扩散速率变慢,阻碍了活性层的致密堆积,有利于疏松结构的形成(图6(d))。通过调整水相单体配比,膜的MWCO为1370 Da,对CR的截留率为99.4%,对Na₂SO₄的截留率<10%(图6(e))。

不同于PIP上氨基的高反应活性,多元酚单体上羟基的反应活性较低,因此在IP反应过程中,为形成均匀无缺陷的选择层,通常需要延长反应时间或加入催化剂。常用的催化剂有NaOH^[49]、三乙胺(TEA)^[50,51]、4-二甲氨基吡啶(DMAP)^[52]等。例如,Liu等^[53]选择NaOH作为催化剂以提高 β -CD的溶解度(图7(a)),并详细研究了NaOH浓度和其他制备条件对膜形态和分离性能的影响。在高浓度NaOH条件下,酯键的形成和水解会同时发生,且二者间的平衡将显著影响所得膜表面形态。当NaOH浓度较低(0.2 mol·L⁻¹)时,酯键水解速率较慢,因此单体更容易在载体上形成连续无缺陷的选择性层(图7(b));而当NaOH的浓度升高时,酯键水解速率会加快,导致难以形成无缺陷的选择性层(图7(d))。优化后的 β -CD₄₀/TMC膜具有较高的纯水渗透通量(103.9 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹),对CR截留率>99.0%、NaCl截留率<10.6%,表现出显著的选择性分离性能(图7(c))。

为了改善水相和有机相的混溶性,常用方法除了在任一相中加入表面活性剂、催化剂等添加剂外,还可以加入共溶剂以在水相和有机相之间形成过渡层。共溶剂的加入可以增强两相间的互溶度和反应性,通过调节单体在有机-水界面的溶解行为和扩散速率,从而影响选择层的表面形貌、厚度及其他物理化学性质。Zhang等^[54]通过共溶剂辅助界面聚合(CASIP)策略制备了一种新型磺胺胍(SG)改性的PA复合膜。由于SG在水相中的溶解度较低,所以选择可以完全溶解SG的丙酮作为共溶剂。当水相中加入适量丙酮时,己烷/丙酮/水体系中会形成三相混溶区^[55]。与己烷/水二元体系的两相分离区相比,三元系统产生更宽的液-液区域(图8(b))。在混溶区内,界面张力和溶解度差异会明显降低,从而有利于形成松散而薄的聚合物层。与普通的PIP-TMC膜相比,CASIP SG修饰膜的通量提高了3~4倍,同时具有抗污性和有效的抗菌性能。除丙酮外,在水与有机溶剂中可混溶的醇类也引起了广大研究者的兴趣,如Behnam

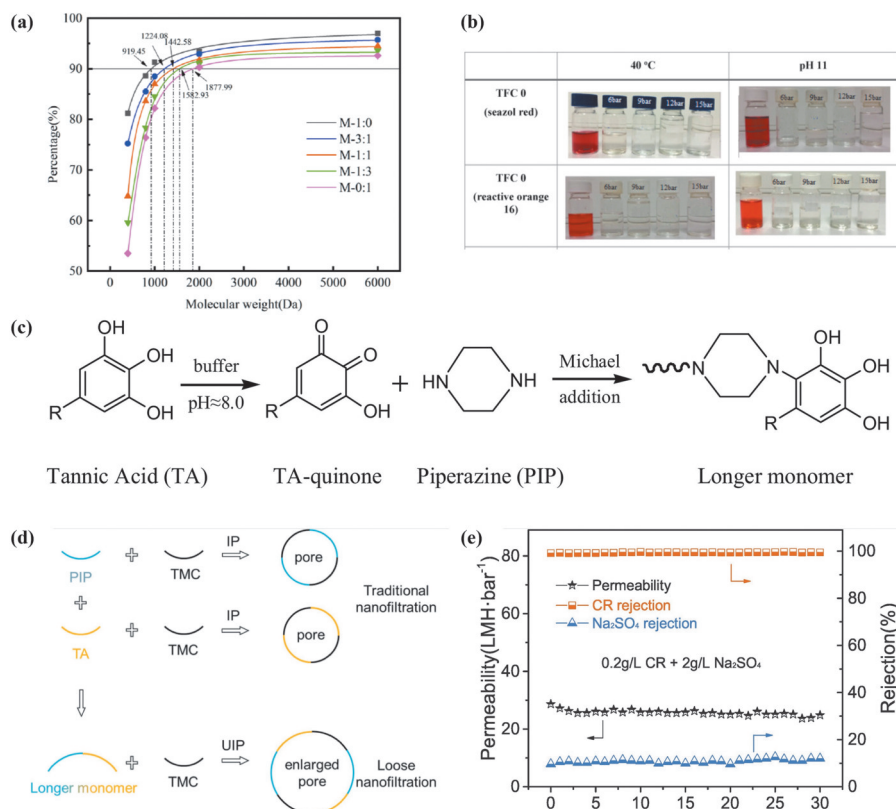


图6 (a) 不同水相单体浓度比例膜的MWCO^[46]; (b) TFC0膜在40 °C和pH 11条件下对硒唑红和活性橙16染料的截留效果照片^[47]; (c) TA和PIP之间的反应示意图; (d) IP和TAIP工艺中形成孔的示意图; (e) TAIP膜对CR/Na₂SO₄的分离稳定性^[48]。

Figure 6 (a) MWCO of films with different aqueous monomer concentration ratios^[46]; (b) Photos of the interception effect of TFC0 membrane on Seazol Red and reactive orange 16 dyes at 40 °C and pH 11^[47]; (c) Schematic diagram of the reaction between TA and PIP; (d) Schematic drawings of hole formation in IP and TAIP processes; (e) Stability of TAIP membrane for CR/Na₂SO₄ separation^[48]。

等^[56]发现, 加入亲水性醇可以在保持选择性的同时提高膜的渗透通量。

近年来, 将定制纳米填料^[57,58]嵌入聚酰胺膜中以降低选择性层的交联密度并提高水的渗透通量, 已成为制备LNMs的研究热点。纳米填料的量子尺寸效应和表面效应可以在膜内形成额外的传输通道, 从而提高膜的渗透通量和染料/盐选择性。然而, 纳米填料的表面能较高, 且容易聚集导致在膜上的分散不均匀, 从而影响选择层的均匀性, 对膜的性能造成损害。为了解决这一问题, Zhang等^[59]提出了一种原位生长二氧化钛(TiO₂)的方法, 制备了由支撑膜、TiO₂层、PA层组成的多层结构LNMs。以钛酸四丁酯(TBT)为前驱体, 在基膜表面均匀生长TiO₂层, 随后PIP和TMC聚合生成PA层(图9)。TiO₂层和PA层之间的连接主要依靠TiO₂和未反应的TMC中—COCl水解的—COOH之间的配位

作用、TiO₂表面的一OH和一COOH之间的氢键相互作用以及物理吸附作用。最优制备条件下, 膜的纯水渗透通量为65 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, 对CR的截留率为98%, 对Na₂SO₄的截留率较低(17%), 表现出良好的染料与盐分离性能和长期稳定性。

4 工艺参数的优化

IP过程中的工艺条件直接影响选择层的厚度、表面形貌和带电性, 从而调控膜的渗透通量、亲水性、分离性能及抗污性等性能。因此, 研究人员从单体浓度^[60]、聚合时间^[10]、溶剂温度、后处理等方面, 对膜的分离层结构进行了调整和优化。调节单体的浓度是调控孔径结构常用的方法, 如Cheng等^[61]以长链型1,3-双(三(羟甲基)甲基氨基)丙烷作为水相单体与TMC反应制备LNMs, 并探究了水相单体的浓度

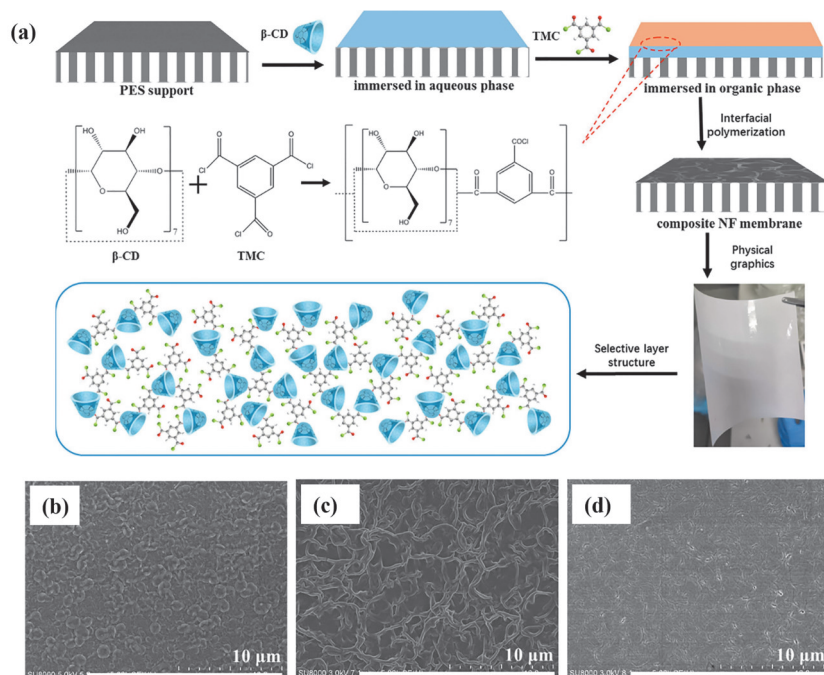


图7 (a) β -CD/TMC膜界面聚合的制备程序图; (b) $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH的 β -CD/TMC膜的SEM图像^[53]; (c) $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH的 β -CD/TMC膜的SEM图像^[53]; (d) $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH的 β -CD/TMC膜的SEM图像^[53]。

Figure 7 (a) Procedure diagram of preparation of β -CD/TMC membrane interfacial polymerization; (b) SEM image of β -CD/TMC film of $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH^[53]; (c) SEM image of β -CD/TMC membrane of $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH^[53]; (d) SEM image of β -CD/TMC film of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH^[53].

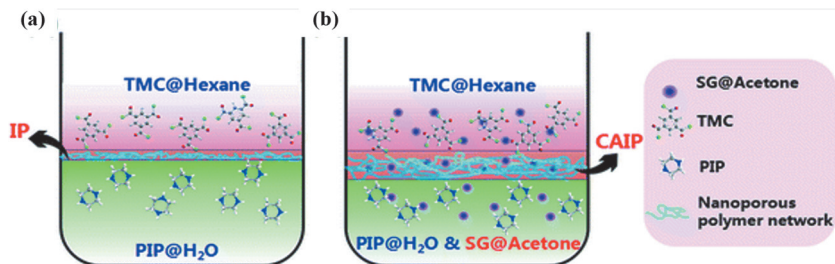


图8 (a) 传统IP和 (b) 新型CAIP的示意图比较^[54]。

Figure 8 Schematic comparison of (a) traditional IP and (b) new CAIP^[54].

(图10(g))和反应时间(图10(h))对膜分离性能的影响。结果表明,随着单体浓度的增加,膜的亲水性、厚度(图10(d)~(f))、Zeta电位增加,渗透通量降低, MWCO从972 Da降至661 Da。通过调节单体的浓度和反应时间得到性能最佳膜0.3-LNF,该膜对不同染料的截留率均在96%以上,而对 Na_2SO_4 和 NaCl 的截留率分别低至30%和10%。来存贤^[62]通过降低有机溶剂的温度优化分离层的结构。当有机溶剂的温度降低时,界面处的表面张力和黏度会增加,从而使水相单体在有机相中的扩散速率降低。同时,低温条件下单体的扩散速率会比常温条件下慢。因此,降低有机相的温度可以同时限制PIP和

TMC的扩散速率。结果表明,较低的界面温度有利于形成超薄且光滑的聚酰胺膜。

热处理的温度和时间对膜的分离性能也有很大影响。IP反应在去除有机相后不会立即终止,且新生PA膜上残留的酰氯基团可作为后续表面改性的活性位点。热处理温度越高、时间越长,IP反应越完全、选择层越致密。因此,可以通过后处理参数的变化来调控膜的分离选择性。例如, Sun等^[39]采用聚乙烯醇(PVA)和TMC反应,通过调节固化温度($70\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$)获得了最佳性能膜。随着固化温度的升高,热膨胀导致膜孔收缩,未反应的PVA单体从膜孔中溢出,进一步与残留的TMC反应,使交联度增

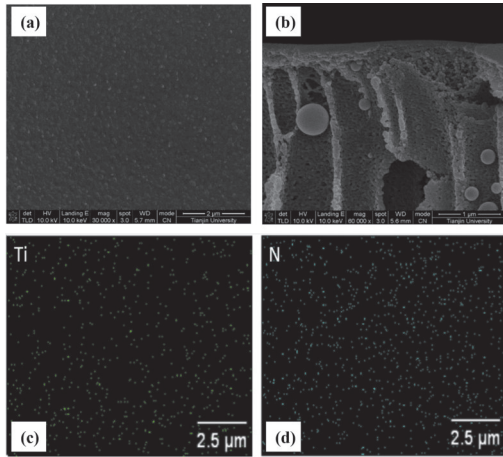


图9 PIP/TMC-TiO₂膜图像表征: (a) 平面SEM图像; (b) 截面SEM图像; (c) Ti元素EDX映射图像; (d) N元素EDX映射图像^[59]。

Figure 9 PIP/TMC-TiO₂ film image characterization: (a) Planar SEM image; (b) SEM images of cross-section; (c) Ti element EDX mapping image; (d) N element EDX mapping image^[59].

加, 聚酯层增厚, 膜渗透通量下降(图11(c))。同时, 参与反应的TMC比例逐渐升高, 而未参

与反应的TMC水解为羧基的比例降低, 导致膜表面负电荷减少(图11(a)), 降低了对带正电染料的吸附作用, 使膜抗污染性能提高。最佳固化温度下, PVA-M70膜的纯水通量达到 $52.6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$, 对MB和CR的截留率 $> 98\%$, 对二价盐的截留率 $< 10\%$ (图11(d))。

由于聚酰胺膜的耐酸碱性能较差且易被氧化, 因此有些研究人员采用酸碱试剂处理膜表面, 调节选择层的结构和表面特性, 以获得相对疏松的分离膜。例如, Guo等^[63]选用有机酸、弱碱、有机溶剂和离子液体等几种具有代表性的后处理试剂来定制膜的结构和性能, 并提出了3种主要机制, 即水解、溶胀重排和封端反应效应(图11(e))。水解效果包括将残留的 $-\text{COCl}$ 水解为 $-\text{COOH}$, 以及将酰胺基键断裂为 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 。在溶胀重排效应方面, 有机溶剂对聚合物的活化导致PA层发生不可逆的结构变形, 并且可能发生沿聚合物链的可溶解缺陷位点的选择性溶解和消除。封端反应效应是指一些高反应活

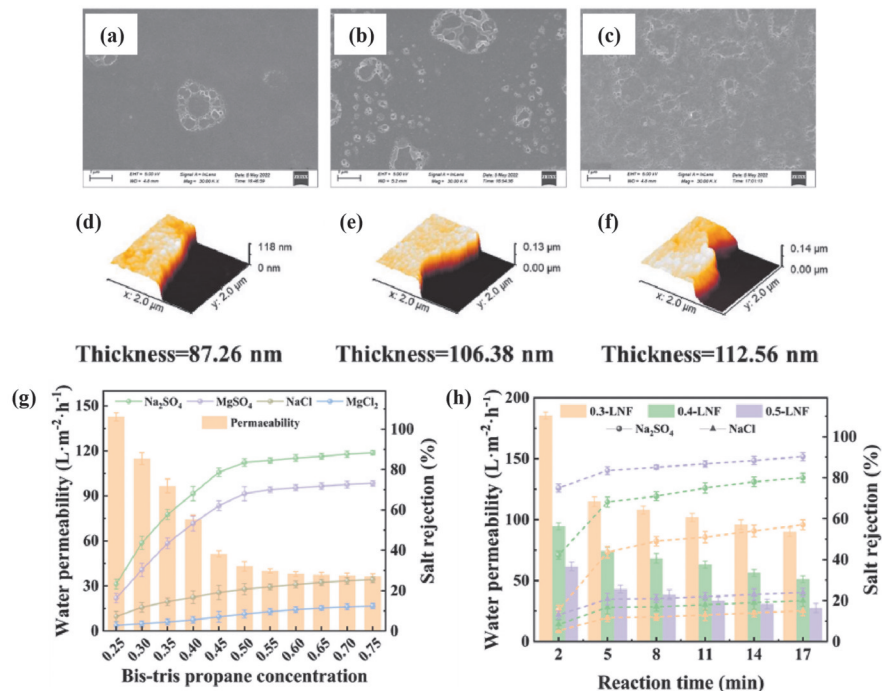


图10 (a) 0.4-LNF的SEM平面图像; (b) 0.5-LNF的SEM平面图像; (c) 0.6-LNF的SEM平面图像; (d) AFM计算的0.4-LNF选择层厚度; (e) AFM计算的0.5-LNF选择层厚度; (f) AFM计算的0.6-LNF选择层厚度; (g) 水相单体浓度对膜性能的影响; (h) 反应时间对膜性能的影响^[61]。

Figure 10 (a) SEM plane image of 0.4-LNF; (b) SEM plane images of 0.5-LNF; (c) SEM plane image of 0.6-LNF; (d) Thickness of 0.4-LNF polymer layer calculated by AFM; (e) Thickness of 0.5-LNF polymer layer calculated by AFM; (f) Thickness of 0.6-LNF polymer layer calculated by AFM; (g) Influence of aqueous monomer concentration on membrane properties; (h) Effect of reaction time on membrane properties^[61].

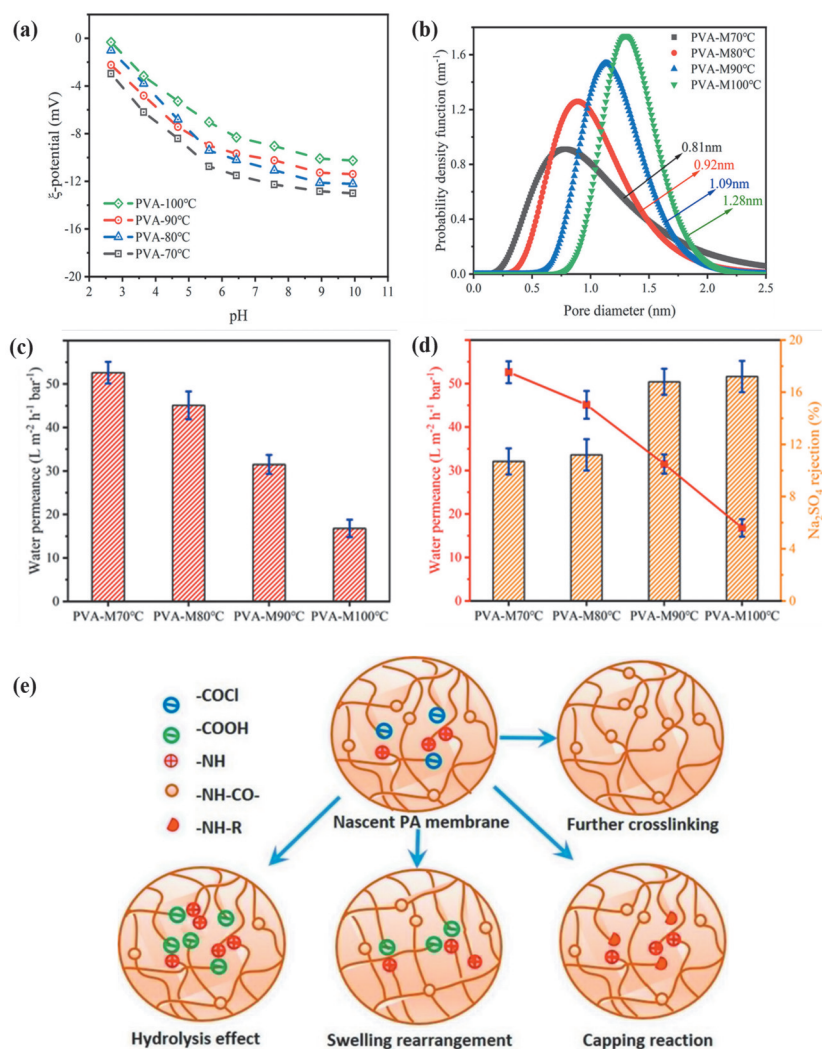


图 11 PVA-M膜的 (a) 表面电荷, (b) 平均孔径, (c) 纯水渗透通量, (d) 对 Na_2SO_4 的截留率^[39]; (e) 不同后处理的界面相互作用机制示意图^[63]。

Figure 11 (a) Surface charge, (b) Average pore size, (c) Pure water permeation, (d) The retention rate of Na_2SO_4 of PVA-M film^[39]; (e) Schematic diagram of interface interaction mechanism of different post-processing^[63]。

性的分子可以与残留的酰氯基团反应, 从而防止选择层的进一步交联。与对照组相比, 除经正己烷后处理的膜外, 其他膜的孔径均增大。

5 结论与展望

本文综述了近年来IP法制备LNMs的研究进展。选择层性能的提升往往从单体的选择、添加剂的选择及反应工艺参数的优化多个方面协同作用实现。其核心是降低水相单体和油相单体在反应区的扩散速率和反应活性, 从而降低交联密度扩大选择层孔径, 形成疏松的选择层, 达到高效分离染料和盐的目的。然而, LNMs的研究与应用仍面临以下主要挑战。

(1) 性能与成本的平衡。尽管膜性能显著提升, 但新型单体的合成和膜复杂的制备工艺带来的成本问题限制了其大规模应用。

(2) 选择性和渗透性之间的“Trad-off效应”。在LNMs制备过程中, 膜的通量和选择性往往存在一定的矛盾, 提高通量可能会导致选择性下降, 反之亦然。因此, 如何在保证较高通量的同时保持优异的选择性是一个难题。

(3) 环境友好性。目前IP法制备的膜材料一般需要使用有机溶剂, 这可能带来环境污染的问题。如何在不影响膜性能的前提下, 选择更为环保的溶剂或者优化溶剂的使用量, 是当前制备技术面临的一大挑战。

(4) 膜的耐久性。LNMs通常具有较薄的选

择层, 在操作中更容易受到压力变化的影响, 容易发生破损或变形。因此, 如何提高膜的机械强度, 确保其在长时间操作中的耐久性, 仍是一个需要解决的问题。

参考文献

- 1 Chung K T. Azo dyes and human health: A review[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, **2016**, 34(4): 233-261.
- 2 Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review[J]. *Science of the Total Environment*, **2020**, 717: 137222.
- 3 Kaur P, Kushwaha J P, Sangal V K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process[J]. *Chemosphere*, **2018**, 207: 690-698.
- 4 Panda S K, Aggarwal I, Kumar H, et al. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, **2021**, 19(3): 2487-2525.
- 5 Zhang S, Ren H, Fu K, et al. Preparation of Mn/Mg/Ce ternary ozone catalyst and its mechanism for the degradation of printing and dyeing wastewater[J]. *Frontiers in Energy Research*, **2022**, 9: 815633.
- 6 Szyguła A, Guibal E, Ruiz M, et al. The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, 330(2/3): 219-226.
- 7 Cui M H, Sangeetha T, Gao L, et al. Efficient azo dye wastewater treatment in a hybrid anaerobic reactor with a built-in integrated bioelectrochemical system and an aerobic biofilm reactor: Evaluation of the combined forms and reflux ratio[J]. *Bioresource Technology*, **2019**, 292: 122001.
- 8 Werber J R, Osuji C O, Elimelech M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes [J]. *Nature Reviews Materials*, **2016**, 1(5): 16018.
- 9 Abdi Z G, Lai J Y, Chung T S. Green modification of P84 co-polyimide with β -cyclodextrin for separation of dye/salt mixtures[J]. *Desalination*, **2023**, 549: 116365.
- 10 Mi Y F, Wang N, Qi Q, et al. A loose polyamide nanofiltration membrane prepared by polyether amine interfacial polymerization for dye desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 248: 117079.
- 11 He J, Wang Y, Ni F, et al. Ultra-highly permeable loose nanofiltration membrane containing PG/PEI/Fe³⁺ ternary coating for efficient dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 292: 121020.
- 12 Gao Q, Zhu Q, Zheng J, et al. Positively charged membranes for dye/salt separation based on a crossover combination of Mannich reaction and prebiotic chemistry[J]. *Journal Hazard Mater*, **2022**, 440: 129744.
- 13 Zhang X, Du X, Ke Y, et al. Loose nanofiltration membranes with assembled antifouling surfaces of organophosphonic acid/Fe(III) for managing textile dyeing effluents[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 640: 119821.
- 14 Cao Y, Zhang H, Guo S, et al. A robust dually charged membrane prepared via catechol-amine chemistry for highly efficient dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 629: 119287.
- 15 Xu Y, Guo D, Li T, et al. Manipulating the mussel-inspired co-deposition of tannic acid and amine for fabrication of nanofiltration membranes with an enhanced separation performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2020**, 565: 23-34.
- 16 Zhou M Y, Su Q W, Yu W H, et al. Organic solvent nanofiltration with nanoparticles aggregation based on electrostatic interaction for molecular separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 673: 121409.
- 17 Liu S, Wang Z, Ban M, et al. Chelation-assisted in situ self-assembly route to prepare the loose PAN - based nanocomposite membrane for dye desalination[J]. *Journal of Membrane Science*, **2018**, 566: 168-180.
- 18 Liu Y, Mo J, Ding H, et al. Ultrafast loose nanofiltration membrane intercalated by in-situ grown nanoparticles for dye purification and reuse[J]. *Desalination*, **2023**, 551: 116439.
- 19 Wang Y, Bao C, Li D, et al. Antifouling and chlorine-resistant cyclodextrin loose nanofiltration membrane for high-efficiency fractionation of dyes and salts[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 661: 120925.
- 20 Su Y Y, Yan X, Chen Y, et al. Facile fabrication of COF-LZU1/PES composite membrane via interfacial polymerization on microfiltration substrate for dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2021**, 618: 118706.

- 21 Zhang Y, Song Q, Liang X, et al. High-flux, high-selectivity loose nanofiltration membrane mixed with zwitterionic functionalized silica for dye/salt separation[J]. *Applied Surface Science*, **2020**, 515: 146005.
- 22 Zhang Z, Song Y, Xie L, et al. A loose polyethersulfone hybrid nanofiltration membrane incorporated with polyethyleneimine-decorated silica nanoparticles for highly-efficient dye/salt separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2024**, 487: 150643.
- 23 Tian H, Yang S, Wu X, et al. Two-dimensional molybdenum disulfide oxide (O-MoS₂) enhanced tight ultrafiltration membrane with improved molecular separation performance and antifouling properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 656: 130328.
- 24 Liu G, Tao R, Hu M, et al. Zwitterionic copolymer modified polyethersulphone/sulfonated polysulphone membranes for enhancing dye/salt selective separation[J]. *Journal of Polymer Science*, **2021**, 60(21): 3009-3021.
- 25 Bruggen B V D, Curcio E, Drioli E. Process intensification in the textile industry: The role of membrane technology[J]. *Journal of Environmental Management*, **2004**, 73(3): 267-274.
- 26 Feng X, Peng D, Zhu J, et al. Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 285: 120228.
- 27 Ding J, Wu H, Wu P. Preparation of highly permeable loose nanofiltration membranes using sulfonated polyethylenimine for effective dye/salt fractionation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 396: 125199.
- 28 Zhao A, Zhang M, Bao Y, et al. Loose nanofiltration membrane constructed via interfacial polymerization using porous organic cage RCC3 for dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 664: 121081.
- 29 Su Y, Luo H, Peng H, et al. Chlorine-resistant loose nanofiltration membranes based on interface quaternization of hexamethylenetetramine[J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 687: 122078.
- 30 Huang L, Zheng K, Jin Y, et al. Chlorine-resistant loose nanofiltration membranes fabricated via interfacial polymerization using sulfone group-containing amine monomer for dye/salt separation[J]. *Water*, **2023**, 15(8): 1456.
- 31 Cheng J, Shi W, Zhang L, et al. A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. *Applied Surface Science*, **2017**, 416: 152-159.
- 32 Jin P, Zhu J, Yuan S, et al. Erythritol-based polyester loose nanofiltration membrane with fast water transport for efficient dye/salt separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 406: 126796.
- 33 Zheng J, Zhao R, Uliana A A, et al. Separation of textile wastewater using a highly permeable resveratrol-based loose nanofiltration membrane with excellent anti-fouling performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 434: 134705.
- 34 Zhu X, Qiu H, Yan W, et al. Green maltitol-based nanofiltration membranes featuring high permeance and excellent anti-fouling performance for dye desalination[J]. *Desalination*, **2024**, 586: 117851.
- 35 Ding L, Huang Y, Shi L, et al. Tris-phenol phosphine oxide-based polyester loose nanofiltration membranes with a three-dimensional structure for efficient dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, **2025**, 354(P4): 128962.
- 36 Zhang Y, Su Y, Peng J, et al. Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride[J]. *Journal of Membrane Science*, **2013**, 429: 235-242.
- 37 Li Q, Liao Z, Fang X, et al. Tannic acid-polyethyleneimine crosslinked loose nanofiltration membrane for dye/salt mixture separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2019**, 584: 324-332.
- 38 Zhao R, Jin P, Zhu J, et al. Amino acid-based loose polyamide nanofiltration membrane with ultrahigh water permeance for efficient dye/salt separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2023**, 673: 121477.
- 39 Sun Z, Zhu X, Tan F, et al. Poly(vinyl alcohol)-based highly permeable TFC nanofiltration membranes for selective dye/salt separation[J]. *Desalination*, **2023**, 553: 116479.
- 40 Chen H, Zhao F, Li Z, et al. A novel loose nanofiltration membrane constructed by 1,2-bis(N-aminoethyl imidazoline) ethane as an aqueous monomer for precise dye/salt separation[J]. *Desalination*, **2024**, 587: 117955.
- 41 Pei T, Deng M, Ma C, et al. Loose nanofiltration membranes based on interfacial glutaraldehyde-amine polymerization for fast and highly selective dye/salt separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 450: 138057.

- 42 Khorshidi B, Thundat T, Pernitsky D, et al. A parametric study on the synergistic impacts of chemical additives on permeation properties of thin film composite polyamide membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, **2017**, 535: 248-257.
- 43 Park S J, Lee M S, Choi W, et al. Biocidal surfactant-assisted fabrication of thin film composite membranes with excellent and durable anti-biofouling performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 431: 134114.
- 44 Ang M B, Lu Y T, Huang S H, et al. Surfactant-assisted interfacial polymerization for improving the performance of nanofiltration-like forward osmosis membranes[J]. *Journal of Polymer Research*, **2022**, 29(3): 90.
- 45 Mi Y F, Xu G, Guo Y S, et al. Development of antifouling nanofiltration membrane with zwitterionic functionalized monomer for efficient dye/salt selective separation[J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 601: 117795.
- 46 尤浩丞. 超支化聚酰胺-胺改性聚醚砜疏松纳滤膜的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, **2023**.
- 47 Ormanci-Acar T, Tas C E, Keskin B, et al. Thin-film composite nanofiltration membranes with high flux and dye rejection fabricated from disulfonated diamine monomer[J]. *Journal of Membrane Science*, **2020**, 608: 118172.
- 48 Li Q, Liao Z, Fang X, et al. Tannic acid assisted interfacial polymerization based loose thin-film composite NF membrane for dye/salt separation[J]. *Desalination*, **2020**, 479: 114343.
- 49 Jin P, Chergaoui S, Zheng J, et al. Low-pressure highly permeable polyester loose nanofiltration membranes tailored by natural carbohydrates for effective dye/salt fractionation[J]. *Journal of Hazardous materials*, **2022**, 421: 126716.
- 50 Al-Nahari A, Li S, Su B. Negatively charged nanofiltration membrane with high performance via the synergetic effect of benzidinedisulfonic acid and trimethylamine during interfacial polymerization[J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 291: 120947.
- 51 Mi Y F, Wang N, Qi Q, et al. A loose polyamide nanofiltration membrane prepared by polyether amine interfacial polymerization for dye desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, **2020**, 248: 117079.
- 52 Li W, Bian C, Fu C, et al. A poly(amide-co-ester) nanofiltration membrane using monomers of glucose and trimesoyl chloride[J]. *Journal of Membrane Science*, **2016**, 504: 185-195.
- 53 Liu L, Yu L, Borjigin B, et al. Fabrication of thin-film composite nanofiltration membranes with improved performance using β -cyclodextrin as monomer for efficient separation of dye/salt mixtures[J]. *Applied Surface Science*, **2021**, 539: 148284.
- 54 Zhang H L, Liu B H, Yang M, et al. Sulfaguanidine nanofiltration active layer towards anti-adhesive and antimicrobial attributes for desalination and dye removal[J]. *RSC Advances*, **2019**, 9(36): 20715-20727.
- 55 Acosta-Esquivarosa J, Rodríguez-Donis I, Pardillo-Fontdevila E. Physical properties and their corresponding changes of mixing for the ternary mixture acetone+n-hexane+water at 298.15K[J]. *Thermochimica Acta*, **2006**, 443 (1): 93-97.
- 56 Khorshidi B, Soltannia B, Thundat T, et al. Synthesis of thin film composite polyamide membranes: Effect of monohydric and polyhydric alcohol additives in aqueous solution[J]. *Journal of Membrane Science*, **2017**, 523: 336-345.
- 57 Tavangar T, Karimi M, Rezakazemi M, et al. Textile waste, dyes/inorganic salts separation of cerium oxide-loaded loose nanofiltration polyethersulfone membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 385: 123787.
- 58 Ran J, Pan T, Wu Y, et al. Endowing g-C₃N₄ membranes with superior permeability and stability by using acid spacers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2019**, 58(46): 16463-16468.
- 59 Zhang Q, Fan L, Yang Z, et al. Loose nanofiltration membrane for dye/salt separation through interfacial polymerization with in-situ generated TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, **2017**, 410: 494-504.
- 60 Liu Z, Deng X, Lin L, et al. A tris(hydroxymethyl)aminomethane-modified polyimide membrane with efficient organic solvent resistant performance and high separation selectivity for dye/salt separation[J]. *Desalination*, **2023**, 549: 116325.
- 61 Cheng J, Li Z, Bao X, et al. A novel polyester-amide loose composite nanofiltration membrane for effective dye/salt separation: The effect of long molecule on the interfacial polymerization[J]. *Journal of Membrane Science*, **2022**, 657: 120675.
- 62 来存贤. 基于界面温度调控的高性能纳滤膜制备及性能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, **2023**.

- 63 Guo S, Chen X, Wan Y, et al. Custom-tailoring loose nanofiltration membrane for precise biomolecule fractionation: new insight into post-treatment mechanisms[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13327-13337.

Review

Research Progress on the Preparation of Loose Nanofiltration Membranes by Interface Aggregation Method

LI Hao-shuo, YU Shou-wu*, XIAO Shu-juan*

(School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract Interface polymerization (IP) has become one of the important methods for preparing nanofiltration membranes due to its advantages of short reaction time, simple preparation, and ease of industrialization. In recent years, loose nanofiltration membranes (LNMs) have received widespread attention in the treatment of printing and dyeing wastewater due to their ability to simultaneously achieve high dye retention and high inorganic salt permeability. This article systematically reviews the research progress on the preparation of LNMs membranes through IP, and analyzes in detail the effects of monomer structure optimization, additive regulation, and reaction process parameter optimization on membrane performance. Summarized the current strategies for improving membrane permeation flux, selectivity, anti-fouling and stability, and explored the challenges and prospects it faces in industrial applications.

Keywords Loose nanofiltration membrane, Interface polymerization method, Aqueous monomers, Process parameters

* **Corresponding author:** YU Shou-wu, E-mail: yushouwu@ncst.edu.cn; XIAO Shu-juan, E-mail: xiaosj@ncst.edu.cn.