

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.022

基于纳米材料有机-无机复合超滤膜的研究进展*

王宗花,于海容,夏建飞,张菲菲,夏延致,李延辉

(青岛大学纤维新材料与现代纺织实验室,国家重点实验室培育基地,山东青岛 266071)

摘要:综述了近年来纳米材料在有机-无机复合超滤膜方面的最新发展和应用,主要包括基于纳米碳材料(碳纳米管、石墨烯)的复合超滤膜,基于金属、非金属氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 、 SiO_2)的复合超滤膜,基于聚合物纳米纤维的复合超滤膜。

关键词:纳米材料;复合超滤膜;纳米碳材料;金属、非金属氧化物;聚合物纳米纤维

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0086-05

Development of Inorganic-organic Blend Ultrafiltration Membranes Based on Nanomaterials

Wang Zonghua, Yu Hairong, Xia Jianfei, Zhang Feifei, Xia Yanzhi, Li Yanhui

(Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, The Growing Base for State Key Laboratory, Qingdao University, Qindao 266071, China)

Abstract: The latest development and application of nanomaterials in inorganic-organic blend ultrafiltration membranes were reviewed, which included blend ultrafiltration membranes based on carbon nanomaterials (carbon nanotube and graphene), metal and nonmetal oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_4 , SiO_2) and polymer nanofibers.

Keywords: nanomaterial; blend ultrafiltration membranes; carbon nanomaterial; metal and nonmetal oxides; polymer nanofibers

20世纪80年代,德国学者 Gleiter 教授提出了纳米材料的概念并首次获得人工制备的纳米晶体^[1]。纳米复合材料是纳米材料发展应用的一个重要方向,形成的复合材料不仅具有纳米材料的刚性和特殊性能,还具有高分子材料的韧性和易加工性。将纳米复合材料应用于超滤膜的制备研究,近年来已成为膜科学技术领域的一个重要课题。

超滤膜是近几十年发展起来的一种新型膜分离技术。20世纪60年代 Michaels 创建的 Amicon 公司,成功制备了不同孔径的醋酸纤维素(CA)超滤膜后,又有多家公司生产出各种聚合物超滤膜,使超滤技术进入了迅速发展阶段^[2]。

超滤是以压力为驱动力,介于微滤和纳滤之间的一种膜分离过程,有效孔径范围为1~200 nm,操作压力为0.1~1 MPa。超滤过滤法具有无相变、无需加热、操作压力低、所用设备简单、占地面积小、能耗低等优点。近年来,它已广泛应用于某些含有各种低分子量可溶性溶质和高分子物质(如蛋白质、病毒、酶)等溶液的浓缩、分离、提纯和净化,推动了化工、医药、食品等领域的发展^[3-5]。但在超滤应用过程中存在着一系列问题,如膜力学强度差、化学稳定性差、膜污染现象严重等。为解决这些问题,对膜材料进行改性是常用的方法。在膜材料改性中,共混改性由于操作简便、效果好而被广泛应用。

近年来,纳米材料的快速发展为膜材料的开发与设计

开辟了新的方向^[6]。最近,大量研究者将纳米材料应用到液体分离膜^[7]、气体分离膜^[8]、质子交换膜的制备^[9]。

笔者主要综述了以下几种纳米超滤膜的最新发展和应用:(1)纳米碳材料(碳纳米管、石墨烯)的复合超滤膜;(2)金属、非金属氧化物(TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_3O_4)的复合超滤膜;(3)聚合物纳米纤维的复合超滤膜。

1 基于纳米碳材料的复合超滤膜

碳材料既是地球上最普遍的材料,也是最奇妙的一种材料。它既可以形成自然界中最硬的物质(金刚石),也可以形成如石墨这种最软的材料。近几十年来,新型碳材料逐渐被发现、认识和利用。继1985年发现富勒烯后,碳纳米管(CNT)和石墨烯也相继被发现,成为目前研究的热点。

1.1 CNT 复合超滤膜

CNT 是新型的一维纳米碳材料^[10],自被发现以来,由于其独特的结构及优异的性能掀起了人们研究的热潮。CNT

* 国家自然科学基金资助项目(20975056,81102411)、山东省自然科学基金项目(ZR2011BZ004, ZR2011BQ005)、青岛市科技计划基础研究项目(091330jch)、NSFC-JSPS 中日合作与交流项目(21111140014)、山东省泰山学者资助项目(TS20070711)

联系人:王宗花,教授,博导,主要研究方向为碳纳米材料的功能化及应用;夏延致,主要研究方向为聚合物基纳米复合材料

收稿日期:2011-10-13

具有良好的力学性能、电学性能、韧性、大的比表面积等特点,被广泛应用在储氢材料、复合材料增强剂、超导材料等领域^[11]。此外,对 CNT 进行不同程度功能化,引入特定的官能团,赋予 CNT 新的性质,可实现 CNT 与聚合物基体材料的兼容性,进一步拓展其应用领域。

将 CNT 应用到超滤膜的制备研究中,主要是将 CNT 进行功能化后分散在有机溶剂中,再与聚合物膜材料共混通过相转化制备超滤膜。基于 CNT 优良的物化性质及功能化后的特殊性能,其制备的超滤膜在力学性能、渗透选择性能、耐污染性能等方面都得到了改善。

最初将 CNT 应用在超滤膜中的研究是先将 CNT 进行酸化处理,使 CNT 缺陷密度大的位点上及末端带上羧基、羟基等官能团,可增加 CNT 的水溶性及分散性。之后研究者在酸化的基础上又进一步功能化,接上更多官能团,使 CNT 在更多有机溶剂中分散均匀,同时更能增加 CNT 与聚合物膜材料的兼容性。如 J. K. Holt 及 E. Celik 等^[12-13]用强酸处理了多壁碳纳米管(MWNTs),将其分散在有机溶剂中,分别与聚砜(PSU)及聚醚砜(PESU)共混,采用浸没沉淀相转化法制备了 PSU/MWNTs 和 PESU/MWNTs 复合超滤膜。研究发现,一方面, MWNTs 用强酸处理后,表面带上了很多亲水性的基团,制得的 MWNTs 复合超滤膜比纯 PSU, PESU 超滤膜更具有亲水性;另一方面, MWNTs 含量的大小影响复合膜的结构形态和渗透性能,当添加适量的 MWNTs 时,膜的水通量和截留率同时得到提高;废水处理实验发现 MWNTs 的加入提高了膜的抗污染能力。最近, Shi 及其他研究者^[14-15]为克服 MWNTs 分散性差、与聚合物膜材料兼容性差等问题,将 MWNTs 经混酸处理后,与 5-异氰酸酯-异酞酰氯反应,制备了功能化的 MWNTs (f-MWNTs),然后再与 PSU 混合制备了共混超滤膜。研究显示, f-MWNTs 的含量是影响共混超滤膜结构形态和渗透性能的重要因素。当其含量为 0.19 % 时, PSU 共混超滤膜具有最大的孔径和最粗糙的表面,含量超过 0.19 % 时,膜表面开始变得光滑。f-MWNTs 的含量为 0.19 % 时水通量达到最大值,膜表面的蛋白质吸附量减少。实验还发现, f-MWNTs 的加入显著改善了铸膜液的成膜动力学,加速了相转化速率;改善了膜表面的水接触角,使膜表面的亲水性能显著增强,进而增强了膜的抗污染能力;共混法有效实现了膜表面的荷电化改性,并且可以在温和的条件下实现 MWNTs 在膜表面的有序排布。

近 10 年来,本研究组在 CNT 修饰电极方面做了大量研究,开展了 CNT 修饰电极在分子分离和识别领域中的应用研究^[16-17]。为了拓展 CNT 在实际中的应用范围,课题组开展了 CNT 在超滤膜中的研究,并将其应用于纺织废水处理

^[18-19]。先将 CNT 进行羧基化处理,将打断的 CNT 分别与火棉胶和聚乙烯醇(PVA)共混,分别采用流延法和相转化法制备了液体分离膜,研究了 CNT 对膜性能的影响,最后将膜应用于纺织印染废水中有害物质(直接灰 D、偶氮类、三苯甲烷类)的去除并对去除机理进行了探讨。研究显示, CNT 的加入能影响膜的性能,膜性能得到改善源于 CNT 优异的性能,其独特的力学性能可以使膜表现出良好的强度、弹性和韧性; CNT 侧壁的大量离域 π 电子可以与纺织印染废水中的有害有机物进行相互作用,从而达到有效去除有害物质的目的。

纵观 CNT 在超滤膜中的研究, CNT 作为膜基体材料的添加剂,一方面通过本身的物理性能增加超滤膜的强度、韧性等,另一方面是利用其功能化后所带的官能团改善了膜的渗透选择性及耐污染性能,再就是功能化的 CNT 能增加与膜基体材料的兼容性,使其在膜材料中分散更加均匀。随着 CNT 功能化及膜材料的不断发展,必将为超滤膜材料的开发奠定良好的基础。

1.2 石墨烯复合超滤膜

石墨烯是继 CNT 被发现后富勒烯家族又一纳米级功能性材料,它自 2004 年被英国曼彻斯特大学的教授 Geim 等^[20]报道后,其奇特的性能引起了科学家的广泛关注和极大的兴趣。同时,它被认为是宇宙中最薄的材料^[21]。石墨烯兼具石墨和 CNT 的很多优秀性能,如高导热性、高力学强度、光电性能及大的比表面积,使其可用于制备各种电子器件和功能复合材料。同时,石墨烯还具有原料成本低廉、可加工性好等特点,可望用于电子、信息、能源材料等领域^[22]。

石墨烯被视为新的高性能纳米增强体,可以为聚合物复合材料带来多方面的性能提升^[23]。将石墨烯添加到膜材料中,其超强的力学性能能够显著增强膜的力学性能及韧性;独特的光电性质可以赋予聚合物复合膜新的光电性能以及增加膜的光稳定性;大的比表面积可使膜表面结合位点多、吸附能力强。石墨烯经功能化后,引入的特定基团也能够赋予膜各种不同的性能,使其达到有效分离和吸附不同物质、改善膜的亲水性能、抑制膜污染等目的。另外,广泛的原料来源为石墨烯的大规模生产提供了可能。

关于石墨烯在超滤膜应用方面的研究也有报道^[24],如研究者采用浸没沉淀相转化法制备出 PSU/氧化石墨烯复合超滤膜。研究表明,氧化石墨烯能显著改变 PSU 膜的内部结构,影响膜的孔隙率和孔径,且当石墨烯含量较高时,膜内出现横向孔,这是由于石墨烯的加入影响了成膜过程;源于氧化石墨烯上带有大量的亲水性的官能团,其复合膜的亲水性得到改善,纯水通量可达纯 PSU 膜的 2.3 倍;膜的力学性能显著提高,耐热性能也得到了改善。

目前,关于石墨烯复合膜方面的研究还处于起步阶段,以后的研究具有较大的空间。

2 基于金属、非金属氧化物的复合超滤膜

近年来,在聚合物膜材料中引入金属、非金属氧化物纳米粒子以提高聚合物膜的综合性能受到了国内外研究者的广泛关注^[25]。将其引入到高分子体系中制备的复合超滤膜既结合了无机材料的耐热、化学稳定性,又具有聚合物的柔韧性,所制膜的力学性能、渗透性能、耐污染性能得到显著提高。目前,常被用来制备有机-无机复合超滤膜的金属、非金属氧化物纳米粒子主要包括 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 、 SiO_2 等。

2.1 Al_2O_3 复合超滤膜

纳米 Al_2O_3 按其结构形态分类,主要以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主。纳米 Al_2O_3 具有很高的化学稳定性、热稳定性、高硬度及耐腐蚀性等优点,已广泛应用在航空航天、化学工业、橡胶、陶瓷等领域^[26]。基于 Al_2O_3 具有较强的亲水性及大的比表面积,这种材料已在纳米复合超滤膜的改性研究中得到应用。纳米 Al_2O_3 作为聚合物膜材料的添加剂,在改善膜材料力学性能的同时,还能提高膜的亲水性及耐污染性能。

纳米 Al_2O_3 在超滤膜中的应用主要是对聚偏氟乙烯(PVDF)、PSU 等膜材料进行改性。PVDF、PSU 膜材料是目前工业上应用较广泛的膜材料,它们具有良好的化学稳定性、耐热性、易成膜性等诸多优点。但其表面能低,亲水性差,疏水性物质易在膜表面产生吸附和沉积,使膜孔受阻,造成膜污染,膜的性能下降。目前,无机纳米粒子的共混改性成为膜材料改性的一个热点。

最初,科研人员主要研究纳米 Al_2O_3 对高分子膜材料的物理共混改性上。主要方法是将纳米 Al_2O_3 与膜基体材料在恒温水浴中混合,然后通过超声法使其在铸膜液中分散均匀,之后通过相转化法制备复合超滤膜^[27-28]。大量的实验研究表明,纳米 Al_2O_3 改性的复合超滤膜具有较好的水通量、力学强度、抗污染性能;对于 PVDF 复合超滤膜,纳米 Al_2O_3 的加入没有改变膜的微观结构,改性膜在保持 PVDF 有机膜原有特性的基础上,通过改善膜表面的亲水性而使其水通量和抗污染性得到了增强。也有研究者制备了纳米 Al_2O_3 复合超滤膜并进行了应用研究^[29-30]。研究显示,用改性膜处理含油的污水,其出水指标均高于未改性的,膜的水通量恢复率可达 100%。

物理共混对纳米 Al_2O_3 的粒径要求高,其分散时间较长、易团聚。最近,研究者尝试用溶胶-凝胶法,使其在较温和的条件下形成无机骨架,易于成型和掺杂,引入铸膜液中而不会使其性能降低,同时,溶胶-凝胶反应过程在材料表面剩余大量的氢键簇^[31],这为超滤膜的改性提供了有利条件。还有通过化学嫁接的方法把纳米 Al_2O_3 链接到 PVDF

链上^[32]。这些方法都使纳米 Al_2O_3 能够更好地分散在铸膜液中,以便制备性能优异的超滤膜。

2.2 TiO_2 复合超滤膜

纳米 TiO_2 主要包括两种结晶形态:锐钛型和金红石型。纳米 TiO_2 具有热稳定性好、正电性的表面、巨大的比表面积、光催化活性、较强的紫外光吸收能力、无毒性、超强亲水性等优良特点,在空气净化、杀菌抗菌、污水处理等方面具有重要应用^[33]。

基于纳米 TiO_2 优良特性,它已成为超滤膜改性中研究最为活跃的纳米材料。多项研究证实,纳米 TiO_2 改性的超滤膜综合性能都能得到提高。研究者考察了纳米 TiO_2 用量对超滤膜通量、截留率、膜结构、力学性能及耐污染性能的影响。文献报道^[34],用表面活性剂(SDS)处理后的纳米 TiO_2 在有机高分子中具有很好的分散性。在超滤膜的制备过程中,为改善纳米 TiO_2 易团聚现象,研究者采用 SDS 改性纳米 TiO_2 后,用浸没沉淀相转化法制备了 PSU/ TiO_2 有机-无机杂化超滤膜^[35-37]。研究表明,添加适量的纳米 TiO_2 能明显改善膜的亲水性和力学性能,提高膜的通量,增强膜的抗污染能力。最近,研究人员用溶胶-凝胶法在 TiO_2 载体上制备了一系列纳米 TiO_2 超滤膜^[38],该膜具有良好的渗透性能和光催化能力。为进一步改善纳米 TiO_2 在铸膜液中的分散均匀性,研究者采用溶胶-凝胶法和相转化法制备了 PVDF/ TiO_2 杂化超滤膜^[39]:以钛酸酯为无机前聚体,冰醋酸为添加剂,在相转化成膜的同时,膜液中的钛酸酯发生水解反应,生成分散均匀的纳米 TiO_2 ,从而制得均匀的杂化膜,膜的综合性能得到了改善。

2.3 Fe_3O_4 复合超滤膜

近年来, Fe_3O_4 作为一种磁性纳米粒子成了人们研究比较多的纳米材料。它除了具有一般纳米材料所拥有的小尺寸效应、表面效应、催化效应外,还具有一些其他的性能,如高的导电性、生物相容性等特点,已经广泛应用在生物传感器、酶传感器及其他类传感器中,能显著提高传感器的灵敏度、检出限、缩短反应时间^[40-41]。

针对 Fe_3O_4 的无毒和具有磁性,作为添加剂在超滤膜制备研究中具有重要意义。可以利用磁场对 Fe_3O_4 的牵引作用,在刮膜时引入磁场的作用,改变 Fe_3O_4 的排列状态,进而影响膜的结构和性能。J. Pan 等^[42]制备了 PSU/ Fe_3O_4 复合超滤膜并研究了其在磁场中的超滤性能。结果显示,在磁场环境下,膜对溶菌酶的截留率显著下降,而当磁场移开后,截留率能迅速上升。而纯膜对溶菌酶的截留率在此过程中却没有变化。研究还发现,随着磁场强度的增加,复合膜对溶菌酶的截留率将增大。因此,可以通过控制磁场的强度来分离不同的物质。最近,该研究者采用相转化法把纳米 Fe_3O_4 颗

粒填充到 PSU 中制备了复合超滤膜^[43]。在不同磁场强度下,分别考查了 PSU/ Fe_3O_4 对葛根素、芦丁单体的超滤实验。实验发现,两种单体的透过率随磁场强度的变化趋势不同,葛根素在 0.2 T 磁场下透过率最大,芦丁在 0.4 T 下透过率达到最大。这种差异表明,通过调节外加磁场,这种磁性复合膜有望在中药有效成分连续分离中有着潜在的应用前景。也有研究者^[44]将磁性 Fe_3O_4 作为无机填料用于对 PVDF 超滤膜的改性,并在制膜过程中外加磁场以改变磁性 Fe_3O_4 粒子的排列,考察了其对膜结构和性能的影响。结果表明,磁性 Fe_3O_4 粒子的加入使膜的结构和性能都得到了不同程度的改善。

2.4 SiO_2 复合超滤膜

SiO_2 为无定形白色粉末,是一种无味、无毒、无污染的非金属功能材料。它表面存在大量的羟基,使其具有较强的吸水性,同时还具有力学性能高、粒径小、纯度高、比表面积大、分散性好等特点,已被广泛应用于生物医药、电子、催化剂载体及纳米复合材料等领域^[45]。

纳米 SiO_2 用于超滤膜的改性研究,一方面源于纳米 SiO_2 上的羟基和良好的力学性能可以赋予超滤膜良好的亲水性和力学强度;另一方面是纳米 SiO_2 可以与溶解膜材料的溶剂具有很好的相容性^[46],这为纳米 SiO_2 在铸膜液中均匀分散奠定了基础,可制备出纳米颗粒均匀分布在聚合物结构中的超滤膜。

姜云鹏等^[47]以聚乙烯醇(PVA)为膜材料,向铸膜液中添加一定量的纳米 SiO_2 ,以聚乙二醇(PEG)为致孔剂,然后由相转化法制膜,所制得的膜既保留了 PVA 的亲水性,具有较强的抗污染能力,又保留了纳米 SiO_2 的强度和韧性,弥补了纯 PVA 膜强度低、不耐压等缺陷。性能测试表明,该超滤膜具有较强的抗污染能力和高的水通量。后续改性研究^[48-52]进一步表明,纳米 SiO_2 的改性及加入都使超滤膜的性能如力学性能、耐污染性能、渗透性能等得到了很好的改善。

除了以上金属、非金属纳米颗粒用于超滤膜的改性外,纳米 ZrO_2 、磁性量子点 CdS 也在超滤膜改性方面得到了应用,扩大了纳米材料的应用范围。随着纳米技术的进步,相信在不久的将来会有越来越多的纳米材料用于超滤膜的制备研究中。

3 基于聚合物纳米纤维的复合超滤膜

纳米纤维具有大的长径比,且具有一定的韧性和强度。制备纳米纤维的主要方法有模板合成法、相分离法、自组合法、电纺丝法。其中电纺丝法是目前最有效的方法^[53]。聚合物纳米纤维在增强复合材料、过滤介质材料、防护服、高性能过滤材料等领域有应用价值。

研究者将聚丙烯腈和 PSU^[54-55]等高分子材料溶解,通

过静电纺丝法制备出纳米纤维,经热处理后制备了纳米纤维膜。研究表明,与传统的聚合物膜相比,静电纺丝膜具有孔隙率高、孔径分布均匀及孔的连贯性好等优点;这些孔结构可以通过控制静电纺丝过程中的相关因素进行优化;得到比传统法更好的水通量,可以用于净化水中的细微颗粒。最近,有研究者^[56]将聚苯胺(PANI)纳米纤维用于分离膜的制备,制备了 PSU/PANI 纳米纤维复合超滤膜并对其性能进行了研究。与纯 PSU 超滤膜相比,共混膜具有更好的亲水性和较高的孔隙率,当 PANI 与 PSU 质量比为 15/100 时,共混膜的水通量比 PSU 膜可提高 140%,对牛血清蛋白的截留率可达 96%;共混膜具有较慢的通量下降率和较高的通量恢复率;此外,共混膜的拉伸强度随着 PANI 纳米纤维含量的增加而增大,而膜的断裂伸长率随着 PANI 纳米纤维含量的增加而减小。

4 结语

目前,纳米材料应用于制备复合超滤膜的研究尚处于起始阶段,制备方法还有待完善,机理方面的研究有待进一步深入,所得膜的综合性能还需进一步提高。但纳米技术的进步,为纳米有机-无机复合超滤膜的发展奠定了良好的基础。膜材料的研究与开发,已成为膜技术领域的核心技术,具有重要的战略意义。随着越来越多的纳米材料的开发与应用,必将有越来越多的新型纳米材料用于超滤膜的研究与开发中,使超滤膜的应用范围更加广泛。

参考文献

- [1] Gleiter H. Nanostruct Mater, 1981;15-29.
- [2] 时钧,等.膜技术手册[M].北京:化学工业出版社,2001:336-361.
- [3] Myung S W, et al. Desalination, 2008, 234 : 158-165.
- [4] 樊文玲,等.中成药, 2007, 29 (11) : 1 598-1 601.
- [5] 曹新志,等.食品工业, 2007 (3) : 28-30.
- [6] Christian G, et al. Separ Purif Technol, 2001, 25 : 1 795-1 801.
- [7] Yang Y N, et al. Membr Sci, 2007, 288 : 231-238.
- [8] Hong Q. Chinese J Chem Eng, 2011, 19 (3) : 404-409.
- [9] Zhang G W, et al. J Membr Sci, 2005, 261 : 107-113.
- [10] Iijima S. Nature, 1991, 354 (4) : 56-58.
- [11] 王宗花,等.2003, 31 (8) : 1 004-1 009.
- [12] Holt J K, et al. Science, 2006, 312 : 1 034-1 037.
- [13] Celik E, et al. Water Research, 2011, 45 : 274-282.
- [14] Qiu S, et al. Membr Sci, 2009, 342 : 165-172.
- [15] 潘学杰,等.膜科学与技术, 2009, 29 (5) : 16-22.
- [16] Wang Z H, et al. Electroanal, 2003, 15 (13) : 1 129-1 133.
- [17] Wang Z H, et al. Electroanal, 2005, 17 (22) : 2 057-2 061.
- [18] 王宗花,等.膜科学与技术, 2009, 29 (3) : 45-47.
- [19] 于海容,等.工程塑料应用, 2011, 39 (9) : 4-8.
- [20] Novoselov K S, et al. Science, 2004, 306 : 666-669.

- [21] Si Y C, et al. Nano Lett, 2008 (8): 1 679-1 682.
- [22] 黄毅,等. 中国科学, 2009, 39 (9): 887-896.
- [23] Jeffrey R P, et al. Polymer, 2011, 52: 5-25.
- [24] 麻琪. 氧化石墨烯纳米复合膜研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [25] Lu Y, et al. Polymer, 2005, 46: 7 701-7 706.
- [26] 李继彦,等. 轻金属, 2007 (8): 9-12.
- [27] 蔡报祥,等. 哈尔滨工业大学报, 2007, 39 (6): 879-882.
- [28] 于媛,等. 化工生产与技术, 2009, 16 (2): 24-26.
- [29] Lu Y, et al. Sep Purif Technol, 2009, 66: 347-352.
- [30] Yang J X, et al. Desalination, 2009, 239: 29-37.
- [31] 李香莉,等. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2010, 38 (7): 113-116.
- [32] Liu F, et al. Membr Sci, 2011, 366: 97-103.
- [33] 李士普,等. 硅酸盐学报, 2011, 39 (6): 1 034-1 043.
- [34] Zhang Z H, et al. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 1997 (5): 13-15.
- [35] 杨亚楠,等. 高校化学工程学报, 2007 (5): 766-772.
- [36] Yang Y N, et al. Membr Sci, 2007, 288: 231-238.
- [37] Oh S J, et al. Membr Sci, 2009, 345: 13-20.
- [38] Ali A, et al. Eup Ceram Soc, 2009, 29: 626-635.
- [39] 姜海凤,等. 功能材料, 2009 (4): 591-593.
- [40] Wang S F, et al. Biosens Bioelectron, 2008, 23: 1 781-1 787.
- [41] Yang L Q, et al. Biosens Bioelectron, 2009, 25: 889-895.
- [42] Pan J, et al. Membr Sci, 2006, 284: 9-16.
- [43] 潘见,等. 食品科学, 2008, 29 (5): 159-161.
- [44] 郑凤. 聚偏氟乙烯-四氧化三铁超滤膜的研究[D]. 湖北: 湖北大学, 2010.
- [45] 蔡亮珍,等. 现代塑料加工应用, 2002, 14 (6): 20-23.
- [46] Elvers B. Silica, 1993, A23: 583-584.
- [47] 姜云鹏,等. 工业水处理, 2002, 22 (5): 12-15.
- [48] 曲云. 耐污染性纳米 SiO₂/PVDF 复合膜的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [49] 陈娜. 二氧化硅纳米颗粒对聚偏氟乙烯超滤膜的影响及机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2006.
- [50] 于海琴,等. 膜科学与技术, 2010, 30 (4): 28-33.
- [51] 俞丽芸,等. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2010, 36 (1): 1-5.
- [52] Shen J N, et al. Sep Purif Technol, 2011, 168: 1 272-1 278.
- [53] 李玉宝,等. 纳米材料研究与应用[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2005.
- [54] Barhate R S, et al. Membr Sci, 2006, 281: 581-586.
- [55] Gopal R, et al. Membr Sci, 2007, 289: 210-219.
- [56] 樊智锋. 聚苯胺纳米纤维复合超滤膜制备研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.

空客 2012 年将加大在华复合材料零部件采购

空中客车公司自 1985 年向中国交付首架飞机起, 与中国的工业合作不断扩大和深化。这些合作项目涵盖了原材料采购、零部件制造、飞机零部件设计、大部件组装和飞机总装等各个领域。2011 年, 空客与中国工业合作稳步发展, 突出体现在: 空客及其母公司欧洲宇航防务集团扩大在华原材料采购; 空客在中国各工业合作项目进展顺利, 配套零部件在华生产幅度进一步提高; 空客在华各合作项目之间联系更加紧密, 协同效应显现。2011 年工业合作的稳步发展为空客未来进一步加强和深化与中国的工业合作打下坚实基础。

截至 2011 年 11 月底, 空中客车 A320 系列飞机天津总装线 2011 年已完成总装 32 架空客 A320 系列飞机。自 2008 年投产以来, 空中客车天津总装线到 2011 年 11 月底已完成总装并交付 69 架空客 A320 系列飞机。空客天津总装线交付飞机总数将于 2012 年突破 100 架。空客天津总装线在大部件本地化生产方面已经迈出了坚实的步伐。

2011 年 2 月 28 日, 哈尔滨哈飞空客复合材料制造中心新厂房在哈尔滨市正式落成并投入使用。新厂房用于空客最新研发项目 A350XWB 部分复合材料零部件的生产制造, 包括方向舵、升降舵、19 段维护舱门和机腹整流罩组件。复合材料制造中心完全采用空客的工艺流程与标准, 采用高技术水平生产工艺并配备所需的各项先进设备, 包括: 自动铺带机、热压罐、自动切边机、无损探伤设备等。随着产量的不断提高, 到 2016 年, 复合材料制造中心的员工总数将达到 600 人。

哈尔滨哈飞空客复合材料制造中心是空中客车中国公司与中航工业哈飞等中方合作伙伴共同建设的合资企业。合资企业于 2009 年 12 月开始生产 A320 系列飞机的升降舵、方向舵和水平尾翼。2011 年 6 月, 空中客车公司与中航工业哈飞等中方合作伙伴在德国柏林签署“逐步提高哈尔滨哈飞空客复合材料制造中心空客 A320 系列飞机方向舵产量”的协议。根据协议, 到 2014 年, 全球一半空客 A320 系列飞机方向舵将在哈生产。提高哈尔滨哈飞空客复合材料制造中心 A320 系列飞机方向舵产量将进一步提高制造中心的盈利能力, 对制造中心的长远发展起到积极的推动作用。

空客公司表示, 2012 年, 空客将继续扩大在中国的合作领域。除了航空制造业之外, 还会扩大到空管、机载无线通信系统、飞机融资和环境保护等方面。(复材在线)

陶氏与 AKSA 成立合资公司致力于碳纤维研发

日前, 陶氏旗下全资子公司陶氏欧洲公司(Dow Europe GmbH)与 AKSA (AksaAkrilik Kimya Sanayii A.S.) 公司签订了合作协议, 双方将成立合资公司, 共同致力于碳纤维产业的发展。

据悉, 陶氏欧洲公司与 AKSA 公司各持 50% 的股份。未来 5 年, 该合资公司以及其他第三方投资者将投资 10 亿美元研发碳纤维及其派生物。碳纤维材料强度高、密度低, 被广泛应用于风能、建筑、交通以及基础设施等领域, 市场前景广阔。

该合资公司将提升 AKSA 在土耳其 Yalova 的碳纤维生产厂的产能, 扩大产品系列。(雅式橡塑网)