·综述·

基于专利分析的环境响应智能膜发展态势研究

郭美圆* 刘键 桑元

（国家知识产权局专利局专利审查协作河南中心，郑州 450000）

【摘要】 环境响应智能膜由多孔膜基材和能感应外界环境刺激的聚合物功能开关两部分构成，通过外界环境的刺激改变智能膜自身的物理化学性质，从而实现分离性能或其他性能的主动调控。环境响应智能膜因其独特的性质在多个领域得到广泛应用，是当前的研究热点。本文采用定量与定性相结合的研究方法，分析了智能膜技术专利申请量变化趋势、主要来源国分布、主要申请人排名、各技术分支申请量对比情况，并进一步对重点技术进行了详细分析，包括：温度响应的低临界溶解温度（lower critical solution temperature, LCST）相变特性；分子识别的印迹与涂覆技术；光响应的光致动器、光致变色和光刺激催化3类方向；pH响应的接枝共混与响应灵敏度提升。研究表明，中国是环境响应智能膜的主要申请来源国，主要申请人为高校，企业申请量占比较低，温度响应、分子识别、光响应和pH响应智能膜是重点研发方向。未来应重点发展生物刺激响应膜与仿生设计膜，持续优化温度和pH响应膜性能、拓展光响应膜应用、推动分子识别膜功能转化，并通过产学研协同加速产业转化。

【关键词】 智能膜；环境响应；专利分析

【中图分类号】 TQ028.8 【文献标识码】 A 【DOI】 10.11876/mimt202603018

Research on the development trend of environment–responsive smart membranes based on patent analysis

Guo Meiyuan, Liu Jian, Sang Yuan*

［*Patent Examination Cooperation (Henan) Center of the Patent Office, CNIPA, Zhengzhou 450000, China*］

【**Abstract**】 Environment–responsive smart membranes consist of two components: a porous membrane substrate and a polymeric functional switch that senses external environmental stimuli. Through external environmental stimuli, the physical and chemical properties of the smart membrane are altered, thereby enabling active regulation of separation performance or other functionalities. Due to their unique properties, environment–responsive smart membranes have been widely applied in various fields and are currently a research hotspot. This paper adopts a combination of quantitative and qualitative research methods to analyze the changing trend in patent applications, the distribution of major source countries, the ranking of major applicants, and the comparison of application volumes across different technical branches in the field of smart membrane technology. Furthermore, it provides a detailed analysis of key technologies, including the LCST phase transition characteristics of temperature–responsive membranes, imprinting and coating techniques for molecularly responsive membranes, three directions of light–responsive membranes—photoactuators, photochromism, photocatalysis, as well as graft blending and response sensitivity enhancement for pH–responsive membranes. The research shows that China is the major source country for environment–responsive smart membrane patent applications, with universities being the main applicants and enterprises accounting for a relatively low share. Temperature–responsive, molecularly responsive, light–responsive, and pH–responsive smart membranes are the key research and development

收稿日期：2025–11–20

第一作者：郭美圆，女，硕士研究生，知识产权师，研究方向：半透膜，气体分离，混合专利审查；刘键，男，硕士研究生，知识产权师，研究方向：半透膜，气体分离，混合专利审查

directions. To this end, future efforts should focus on developing bio–stimuli–responsive membranes and biomimetic membranes, continuously optimizing the performance of temperature and pH–responsive membranes, expanding the applications of light–responsive membranes, promoting the functional transformation of molecularly responsive membranes, and accelerating industrial transformation through industry–university–research collaboration.

【Key words】 Smart membrane; Environmental response; Patent analysis

膜分离技术的工程应用是从20世纪60年代海水淡化开始的，目前已在生物医药、能源环保、化工冶金等领域展现出广泛的应用价值。传统的分离膜材料虽然在特定分离场景中表现出色，但面临的挑战也日益凸显，包括膜污染导致的性能衰减、单一膜材料难以适应多组分分离以及无法根据环境变化自主调节性能等问题。在这一背景下，智能材料技术与膜分离科学的交叉融合使得环境响应型智能膜应运而生。环境响应型智能膜由多孔膜基材和能感应外界环境刺激的聚合物功能开关两部分构成，这类膜材料能够对外界环境如pH值、温度、电、磁、光等的刺激产生感知与响应，并通过改变自身的物理化学性质如孔径、亲疏水性、表面电荷、传质路径等实现分离性能的主动调控与自适应优化[1]。

近年来，国内外在智能膜材料领域的研究取得了显著进展。清华大学苏阳团队[2]设计了一种溶剂响应型的氧化石墨烯/石墨烯复合智能膜，能够根据溶剂环境（水或甲醇）可逆地切换分子截留性能（截留分子量从319 g/mol切换至960 g/mol），仅用单张膜即可实现多种分子的分级分离。中国科学院大连化学物理研究所膜工程中心史全团队[3]开发了基于赤藓糖醇的多能响应柔性时空相变材料膜（cETCK）。该膜将赤藓糖醇与聚氨酯柔性基体复合，引入共轭聚合物和卡波姆构成的双网络结构，通过氢键和空间限域效应在分子层面抑制结晶，实现了相变潜热的长时存储与可控释放。Hefnawy等[4]开发了一种基于分子印迹聚合物微珠的功能化不对称聚氯乙烯（polyvinyl chloride, PVC）膜，用于特异性检测四溴双酚A（tetrabromobisphenol A, TBBPA）。该膜采用还原氧化石墨烯（reduced graphene oxide, rGO）修饰的丝网印刷电极，通过表面富集离子交换层增强去质子化TBBPA在膜界面的积累，实现了5.5×10^{-7} M的检测限和对结构相似酚类的高选择性识别，为环境污染物监测提供了便携高效的解决方案。

尽管智能膜材料展现出令人瞩目的应用前景，但其发展仍面临一些挑战，例如对响应机制的深入理解、响应速率的提升、长期循环稳定性以及大规模制备的成本控制等。专利技术分析有助于梳理智能膜材料领域的技术发展脉络、洞察创新热点、评估技术成熟度以及预见未来发展方向。本文旨在对智能膜材料的专利技术进行系统分析，梳理关键技术的演化路径，为我国智能膜材料的后续研发与产业布局提供参考依据。

1 数据来源与研究方法

环境响应智能膜根据响应信号的不同，可分为温度响应、分子识别、光响应、pH响应、电响应、湿度响应、压力响应、磁响应以及多重响应等多种类别。

本研究采用系统综述的方法对全球环境响应智能膜领域的专利文献进行检索与筛选。数据来源于HimmPat全球专利智能检索分析平台，检索时间范围为建库至2025年12月31日，检索对象为全球公开的专利文献。

检索策略采用关键词与分类号相结合的方式。中文检索词包括智能膜、响应膜、刺激响应膜、环境响应膜、智能分离膜等，并结合技术分支关键词如温度响应、分子识别、光响应、pH响应、电响应、湿度响应、压力响应、磁响应以及多重响应等。英文检索词为smart membrane、responsive membrane、stimuli– responsive membrane、intelligent membrane，并结合temperature–responsive、pH–responsive、photo–responsive、molecular recognition、electro–responsive、magnetic–responsive等。同时采用国际专利分类（international patent classification, IPC）号B01D、C08J、C08L等进行限定。

纳入标准：①主题与环境响应智能膜直接相关；②公开时间不晚于2025年12月31日。排除标

准：①与智能膜无关的普通分离膜；②不具备环境响应功能的膜材料；③同族重复专利；④仅涉及应用场景但无技术创新内容的专利。

初步检索获得相关专利文献1 815项。经同族合并、去重后获得1 320项。由两名研究人员独立阅读标题和摘要，剔除不符合纳入标准的文献64项，最终纳入分析的有效专利共计1 256项。

在分析方法上，采用定量与定性相结合的方式。定量分析包括专利申请量变化趋势、主要来源国分布、主要申请人排名及各技术分支申请量对比分析；定性分析则聚焦温度响应、分子识别、光响应、pH响应4个重点技术分支，梳理技术演化路径、关键专利技术及其创新特征。

2 专利申请趋势分析

2.1 专利申请量变化趋势

智能膜的全球专利申请量变化趋势如图1所示。自1971年起，按照历年专利申请量的变化情况，可以将智能膜的技术发展分为3个阶段。

（1）技术萌芽期（1971年—1993年）。智能膜的整体专利申请量较低，技术发展缓慢。主要原因在于：第一，膜制备工艺存在技术瓶颈，缺乏高效、稳定的膜成型与改性技术；第二，智能响应材料的研发滞后，响应机制单一，灵敏度与稳定性不足，导致技术商业化转化难度较大。

（2）平稳发展期（1994年—2012年）。专利申请量开始呈现稳步上升态势，但早期专利申请主体以海外申请人为主，后续在我国国家政策的引导下国内申请人开始进行专利布局，pH响应膜与温度响应膜作为智能膜的典型代表，成为早期研究探索的重要方向。2003年，杨彪等[5]利用4–乙烯基吡啶进行光接枝聚合，制备得到pH响应膜，通量变化达到几十倍。2012年，德克萨斯A&M大学[6]开发了基于共价层层组装的温度/溶质响应智能膜，通过聚（N–异丙基丙烯酰胺）的接枝使得膜产生了温度和溶质响应，实现了渗透性的调控。

（3）快速成长期（2013年至今）。2012年，科技部公布了《高性能膜材料科技发展“十二五”专项规划》，使得我国膜材料科学进入爆发式发展阶段，膜产业总产值更是以每年20%的增长率快速增长，国内创新主体研发活力显著增强，专利申请量实现跨越式增长，逐步超越海外申请量并占据主导地位。在上一阶段出现的温度响应膜、pH响应膜以及光响应膜得到广泛研究并扩充了多种聚合物响应开关；同时，这一阶段出现了包括压电材料、磁性微粒、机械力响应材料、湿度响应材料等在内的智能响应材料。另外，随着生活水平的提高，人们对食品、医药产生了更高需求，使得食品包装膜、药物定向释放膜等高端技术得到快速发展，大量专利申请人开始涉足该领域。

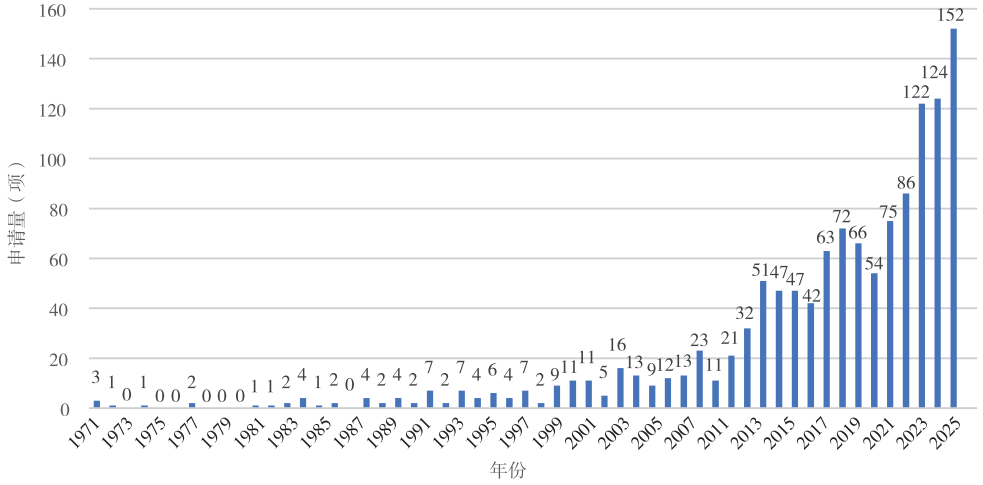


图1 智能膜领域专利申请量变化趋势

2.2 主要来源国分布

智能膜专利申请呈现出明显的区域集中特点。中国是专利申请量最多的智能膜技术原创国，自2010年以来专利申请量持续增长，截至2025年底已有972项相关专利，约占全球专利申请总量的77%，稳居世界第一。日本的专利申请量紧随其后，约占

9%；美国、韩国、德国分别约占 5%、3% 和 1%，而其他国家合计贡献了约 5% 的专利申请量。

2.3 主要申请人排名

智能膜领域主要申请人按专利申请量排名情况如图 2 所示。从申请量来看，全球排名前 20 位的申请人均来自中国，且均为高校或研究所，虽然其中存在高校与企业、高校与高校的共同申请，但是在一定程度上还是反映出我国在积极投入智能膜理论研究的同时，还需要加大技术的产业化实施和转化利用。

排名第一的申请人为天津工业大学，该校分离膜与膜过程国家重点实验室智能与功能高分子材料团队深入研究了聚偏氟乙烯中空纤维膜在 pH 响应、温度响应方面的机制，居国内领先地位。同时，该国家重点实验室与企业深度合作，打造了“科研—转化—产业”的全链条孵化模式，打通了从原始创新到产业化发展的路径。

排名第二的申请人为江苏大学，其专利申请的绝大部分来源于闫永胜教授课题组，他们主要研究了分子识别印迹膜对于锂离子、诺氟沙星、大黄素、青蒿素等的识别或分离，但相比之下产业化转化尚显不足。

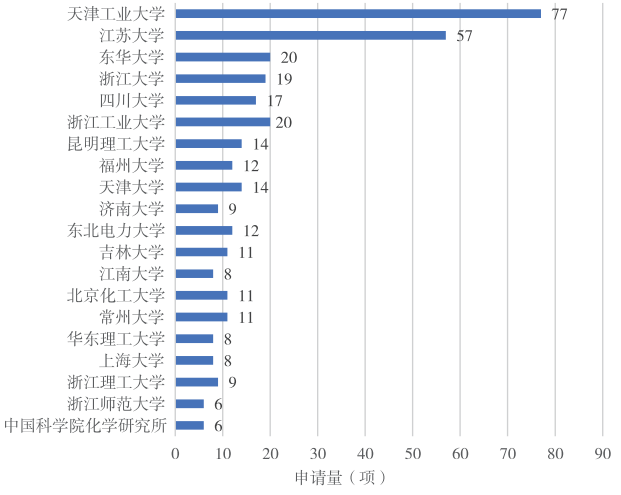


图 2 智能膜领域主要申请人按专利申请量排名情况（前 20 位）

3 各技术分支申请量对比分析

按照响应类型对智能膜的专利申请量进行分析。申请量最多的响应类型为温度响应，共 273 项，究其原因，温度是工业生产中最常见也是最易调节的控制因素，在日常生活中对人体感受、物品保存等也具有较大影响。其次，申请量排在第二位的响应类型是分子识别，共 238 项，其主要应用于工业生产或液体处理中的定向吸附或精确分离，由于工业生产需求各不相同，针对需要吸附或分离的离子或分子种类出现了不同方向的专利申请。再次是 pH 响应和光响应，两者专利申请量基本持平，分别为 182 项和 204 项。受益于环境保护意识的增强，工业生产中的废液处理需求不断增加，因此，pH 响应膜技术得到发展，专利申请量在整个智能膜领域占据的比例不断增加。而光响应智能膜则更多地集中于光致变色膜材料，其应用领域主要为遮光材料，这可能与现代农业技术的发展以及人们在日常生活中对紫外线遮挡的需求有关。最后是多重响应（81 项）、电响应（45 项）、湿度响应（47 项）、压力响应（26 项）和磁响应（26 项）等其他响应类型，这些类型专利申请量较小且应用领域相对不集中。

对各响应类型近 10 年的专利申请量进行分析，如图 3 所示。由图可见，pH 响应膜和光响应膜处于持续上升的状态。由于肿瘤微环境靶向治疗的医疗需求持续增加，pH 响应膜在药物释放、提高药物靶向性等方面的应用潜力逐渐被释放。类似的，光热治疗、光动力治疗及光控药物释放等非侵入式治疗需求增加，使光响应膜的精准调控功能受到关注。温度响应膜和分子识别膜处于稳定波动状态，二者在长期的深度研究下均处于技术瓶颈期，专利申请数量有所缩减。温度响应膜正从单一响应向多重响应发展，而分子识别膜由于其应用领域限制、专业壁垒等原因也处于稳定发展时期。多重响应膜在近几年处于急剧增长的状态，主要得益于其在应对复杂环境、发挥协同效应等方面的优势，这标志着智能膜技术已经从“被动适应”迈向“主动精准调控”。

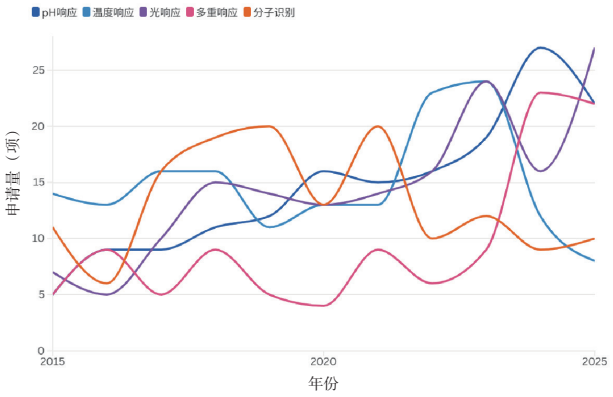


图3 智能膜主要技术分支近10年专利申请量变化趋势

4 重点技术分析

4.1 温度响应智能膜

温度响应智能膜是由温度刺激响应聚合物对膜进行改性而成，能对外界温度的改变产生反应，由此带来膜表面或内部构造的变化。温度刺激响应聚合物可以在膜形成之前加入到铸膜液中，或者在膜形成之后对膜进行表面改性。常见的温度刺激响应聚合物有聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯［poly(dimethylaminoethyl methacrylate), PDMAEMA］、聚环氧乙烷（polyethylene oxide, PEO）、2,5–二苯基噁唑（2,5–diphenyloxazole, PPO）和聚N–异丙基丙烯酰胺［poly(N–isopropyl acrylamide), PNIPAm］等。这些聚合物最独特的性质就是具有低临界溶解温度（lower critical solution temperature, LCST），当温度高于LCST时会发生相分离。

20世纪温度响应智能膜的研究主要集中在日本。早在1984年日本科研人员就发现未处理的纤维素膜的甲醇渗透特性不随温度呈线性变化，而经过特殊处理过的纤维素膜表现出与未处理纤维素膜截然不同的感温性透过特性（专利JPS60188411A）。该专利使人们认识到纤维素膜具有对温度敏感的传输特性，由此引发了温度响应智能膜不同制备方法的研究。1988年，专利JPS6458303A通过将PNIPAm接枝到纤维素膜单侧，形成仅一侧具备温敏特性的复合膜结构，该结构可在不同温度下调节物质透过率，且无需溶解损失，提升了稳定性与可操作性。1992年，专利JPH06157689A提供了一种制备聚合物凝胶膜的方法，该技术采用流延法，通过将接枝共聚物溶解在溶剂中形成凝胶膜。1993年，专利JPH06296856A采用乳液聚合法制备出能够在特定温度下以期望的释放速率洗脱活性成分的微胶囊，同时最小化由静电导致的粘附和造粒趋势。我国首次出现温度响应智能膜是在2003年中国科学院化学研究所申请的专利CN1569933A中，该专利采用含有双键的功能单体进行表面接枝聚合，制备出含有PNIPAm的聚合物薄膜。

2010年起我国在温度响应智能膜领域的专利申请量迎来了爆发式的增长。天津工业大学在早期的两篇专利文献中都涉及温敏聚偏二氟乙烯［poly(vinylidene fluoride), PVDF］智能膜的制备方法：2004年，专利CN1594404A是利用现成的PVDF中空纤维膜在膜表面通过碱处理的方法接枝共聚而直接得到PVDF中空纤维智能膜；2005年，专利CN1743351A采用原子转移自由基聚合的方法，将PVDF和NIPA溶解在相应的溶剂中，在催化剂和配位剂的作用下，接枝共聚得到PVDF–g–NIPA共聚物。后期多篇专利文献如CN101711951A、CN101711950A、CN101721923A等都研究了温敏单体PNIPAm在温度响应智能膜中的应用。近几年，脂质体也成为广泛使用的药物载体[7]，胡志民[8]制备了温度–pH敏感型脂质体，其相变温度和相变pH接近于口腔正常温度和正常pH，在此条件下可以大量释放负载药物，而当温度偏高或偏低时药物只能通过扩散作用少量释放于脂质体外。

温度响应智能膜已在物质分离、药物控制释放、智能开关、自清洁抗污染等领域展现出独特优势，但当前仍存在诸多短板与研发空白，如温敏功能层与基底界面结合力弱、冷热循环后响应性能快速衰减、相变温度宽区间精准调控困难等问题。新型温敏材料如共价有机框架、金属有机框架等新型有机多孔聚合物的开发以及响应长期稳定性是未来的研发重点。

4.2 分子识别智能膜

早期的分子识别智能膜专利申请主要是基于共混和涂覆的方法。1988年，专利DE68919281D1公开了一种采用交联阳离子电荷改性材料涂覆在疏水微孔膜的表面，使膜具有吸附大分子物质能力的制备方法，该膜主要应用于脱氧核糖核酸

（deoxyribonucleic acid, DNA）的检测及分离。1994年，专利JPH07233182A公开了一种将成膜聚合物与季铵盐等脂溶性阳离子盐和增塑剂混合的方法，形成一种对溴、氯等阴离子敏感的阴离子敏感膜，主要应用于上述阴离子的选择性检测。此后，国外申请人又陆续申请了以聚酰胺、钾离子等为目标物质的分子识别膜。需要特别指出的是，专利JPH11315150A公开了一种适用范围广且相对普遍的分子识别智能膜制备方法，基于相似的方法，只需更换模板分子的种类即可获得具有不同识别位点的分子识别智能膜。区别于共混和涂覆，2002年，专利GB02251338利用脉冲等离子体聚合的方法，在基膜表面接枝分子印迹聚合物，以使膜具有分子识别精确筛分的能力。2003年，专利US20030059346A1公开了一种在成膜单体聚合过程中加入模板分子，经洗脱模板分子后形成具有选择性识别位点的分子印迹膜的制备方法。相对于共混和涂覆，上述两种方法获得的识别位点与膜的结合性更好。

中国在分子识别智能膜方面起步较晚，在2004年才出现了第一个专利申请，上海交通大学在专利CN1631945A中公开了一种通过引发剂引发聚合反应，将模板分子和功能单体形成的复合物固定于聚合物表面，而后洗脱模板分子形成印迹聚合物的方法，该聚合物可应用于特定蛋白质分子的吸附和分离。2005年，华东理工大学在专利CN1772356A中公开了在基膜表面涂覆包含手性化合物的涂膜液，干燥后获得具有手性分子模板的复合膜前驱体，对膜前驱体洗脱后获得具有手性识别功能的分子印迹膜的方法。值得注意的是，2009年，中国科学院化学研究所首次在成膜聚合物中添加了一种含脲基的含硅化合物。该化合物能够进行分子自组装，在膜中形成交联的硅氧烷网络阳离子通道，从而使膜具有良好的碱金属离子识别能力。2013年—2021年期间，江苏大学闫永胜课题组作为主要发明人，针对分子识别智能膜进行了大量的专利申请，其专利申请中的制膜方法涉及共混、涂覆、接枝、聚合等多种方法，但其原理基本上都是在膜的表面或孔道中负载模板分子，洗脱后形成识别位点，使膜具有分子识别能力。

通过上述分析可知，分子识别智能膜的制备方法主要集中于共混、涂覆、聚合及接枝等方法，且制膜技术已相对成熟，因此，近年来，关于分子识别智能膜的专利申请的侧重点逐渐偏向功能分子位点以及膜的应用等方面。2021年，专利CN116196779A通过在纳米孔膜中接枝与唾液酸有特异性相互作用能力的智能聚合物，实现了对不同唾液酸分子的精准识别检测。2022年，专利CN115627368A通过共混的方法获得了一种能够针对性富集过渡金属铪的分子印迹膜。2023年，专利CN117209932A通过共混的方法获得了一种能够针对氨气的分子印迹膜，其暴露于氨气环境中时会产生显著的颜色变化，在食品包装、环境监测等领域具备良好的应用前景。2024年，专利CN118491307A通过共混的方法获得了一种能够识别特定蛋白基因序列的仿生膜，可应用于海水及稀土矿中特殊离子的分离提取。

分子识别智能膜目前还存在一定的局限性：非特异性吸附严重干扰识别精度；模板去除不完全导致识别位点被占据或堵塞；规模化制备困难；合成步骤复杂、批次间重现性差、成本高昂等因素制约了其从实验室研究向工业应用的转化。未来分子识别智能膜的研发可以在上述方向持续发力。

4.3 光响应智能膜

光响应被认为是一种具有高选择性、迅速且不会使系统化学势发生额外改变的刺激响应方式。早期，具有光学性能的膜仅仅是在制膜过程中加入光敏剂使其固化，因此仅在固定条件下具有某些光学特性，其反应是不可逆的，直到2001年，专利JP2003128732A公开了一种光响应性高分子膜材料，该膜通过在交联剂存在下聚合侧链含有光响应性基团的不饱和羧酸衍生物而制得。在光照射下，其结构可逆变化，从而表现出分子识别、吸附和物质分离等优异性能。

关于光响应智能膜材料的研究主要分为3大类：光致动器、光致变色和光刺激催化。近年来，医疗设备、工业机器人和微型机械等领域对小型、轻量、灵活的执行器的需求日益增长。壳聚糖类的膜因含有活性羟基和氨基使其具备易修饰加工的特性，目前已广泛应用于创面敷料、药物载体等生物医学领域[9-12]。2005年，专利JP2007154096A公开

了一种主链中包含光致异构化基团即偶氮苯基的薄膜，该薄膜因具有响应于光刺激而变形的能力可作为光致动器。此后，此类专利申请进入空白期，直到2016年专利CN106189342A通过将纳米片层与全氟磺酸（perfluorosulfonic acid, PFSA）膜复合制备得到光热响应多重形状记忆膜材料，该膜材料对不同功率的近红外光响应灵敏，可应用于光致动器。2019年，专利CN109971009A利用氢键将偶氮苯衍生物与壳聚糖分子结合，所制得的薄膜在紫外光辐照下可发生较大程度的弯曲，在可见光辐照下弯曲恢复，从而实现了光致人工肌肉的模型设计。该聚合物薄膜响应速度较快，在紫外光辐照1 s后即可发生变化。由于单一刺激响应性驱动器在实际生产生活中具有很大的局限性，开发具有双重甚至多重刺激响应能力的驱动器在人工肌肉、仿生装置等领域具有重要的意义。2023年，专利CN116640338A公开了一种含有偶氮醇羟基与异氰酸酯基的光、湿双重刺激响应薄膜。2024年，专利CN118359830A采用一维细菌纤维素掺杂二维氧化石墨烯纳米片，制备得到电、湿、光多重响应柔性Janus致动膜。

光致变色材料是一种新型功能性材料，由于其在光作用下能够可逆地发生颜色变化，在信息存储、防伪、装饰和防护等领域具有广泛的应用价值。2007年，专利DE102007055112A1制造出具有在透射光和（或）反射光中识别字符能力的安全膜，可用作防伪膜。2009年，专利JP2011026363A公开了一种具有热稳定性的含有激光敏感颜料的聚酯膜。2015年，专利CN104962045A公开了一种含有光致变色化合物即无色螺吡喃的隔热膜，该膜能够通过感应紫外光而变色，从而达到调节玻璃膜色深和隔绝紫外线的目的。2018年，专利CN109021268A将催化剂水溶液和显色单元等共混制备成凝胶膜，该膜具有变色速度快、循环次数多等优良性能。2022年，专利CN116102494A将三苯胺衍生物掺杂在主体聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate, PMMA）中，获得具有光致变色现象的薄膜材料。

光催化剂具有光响应性能，可利用光催化剂对膜进行改性制备得到光响应膜。2012年，专利CN102895888A将Ag/TiO_2复合物固载在PVDF膜表面，实现了膜的可见光响应性能，提高了膜的抗污染性能。2013年，专利CN103131031A制备了一种可见光响应型纳米TiO_2/淀粉复合膜，该复合膜具有光催化降解乙烯的能力，可用于果蔬贮藏包装领域。2014年，专利CN104383820A制备的PVDF膜结合了Ag_3PO_4/TiO_2复合物的亲水性以及可见光响应抗菌防污的双重作用。2018年，专利CN108516607A公开了一种由纳米纤维素及TiO_2复合而成的油水分离滤膜。2020年，专利CN112275321A公开了一种可见光响应石墨烯/苝二酰亚胺超分子光催化剂复合光催化膜，可以提高光催化活性。2022年，专利CN114471511A通过在铸膜液中掺杂过渡金属离子优化二氧化钛光催化性能，使得膜在可见光范围内（387 ~ 600 nm）的响应性能明显提升。

以上3类光响应智能膜面临着共性瓶颈即光穿透深度受限。光在膜材中的穿透能力有限，限制了材料的响应效率。同时。光敏分子稳定性不足使得光致变色分子在反复光循环中易发生不可逆降解。光穿透能力与稳定性的协同提升将是未来该领域的核心研发方向。

4.4 pH响应智能膜

早期的pH响应智能膜专利申请关注制备方法的开发。早在1986年，专利JPS62193604A就公开了一种在聚合物材料的多孔膜表面接枝可自由基聚合的单体的方法，以提高超滤性能并实现通过调节pH值来改变其过滤速度的目的。中国首个相关专利申请是2002年由清华大学提交的专利CN1401686A，其通过聚合接枝聚丙烯酸酯基制备了聚氨酯膜，可作为对环境pH值变化进行快速响应的化学阀。首次公开光接枝法是在2005年，专利CN1673271A通过光接枝法接枝丙烯酸得到聚偏氟乙烯/聚氨酯膜。首次公开共混法是在2010年，专利CN102000514A选择PNIPAm和聚丙烯酸等高分子聚合物与聚偏氟乙烯物理共混制备成膜，由于位于膜孔的PNIPAm具有温度敏感性，聚丙烯酸具有pH敏感性，所制备的膜孔径会随着外界温度或pH变化而变化，从而达到调节膜通量与截留率的目的。

随着智能膜专利申请量的逐渐增加，关于pH响应智能膜的研究也逐渐深入，不仅注重制备方法，还扩展了智能膜的应用领域。2012年，专利US9321030B2通过层层自组装逐层沉积硅酸盐粘土

和有机聚阴离子制备得到薄膜，该膜在一定pH值下可释放抗生素，可用于生物医学和可植入装置。2012年，专利CN103215577A公开了一种在金属表面制备具有pH响应性高分子膜的方法，当溶液的pH值低于某值时高分子膜能够迅速从金属表面脱附，因此可作为靶向传输的载体材料。2013年，专利CN103113603A首次将pH响应智能膜应用于可食用包装膜，该膜可通过颜色变化直观地显示食品体系的酸败程度。

pH响应基团或功能分子的结构不同，会使膜材料在酸碱环境下有不同表现。2014年，专利CN103772732A公开了一种具有阴离子型吡啉的超分子结构的pH响应智能膜。2015年，专利CN104987516A通过引入葡萄皮提取物制备了纳米纤维素增强塔拉胶基质，实现了膜颜色随pH值变化而改变。2016年，专利CN107321192A通过将具有pH响应性的二氧化硅纳米粒子（SiO_2 nanoparticles, SNPs）/DA–TiO_2溶胶加入铸膜液中制备得到pH响应智能膜。2016年，专利CN105854653A将丝朊接枝聚丙烯腈纳滤膜从而使其具有pH响应性。2017年，专利CN107011683A证明了姜黄素的引入能够促使明胶复合膜在不同pH环境中呈现出不同的颜色。

近10年来，研究人员不仅大力开发可指示的包装膜，更是在传统的膜分离领域深度耕耘，并针对膜分离应用展开各种膜性能的研究。在膜的抗污染性方面，2016年，专利CN106512746A通过酰化反应将马来酸酐接枝到二乙烯三胺胺化的PVDF膜表面，这些分子链可随料液化学性质的变化而发生分子构象伸展变化，使污染物更容易从膜面脱离。在膜的可逆响应性方面，2018年，专利CN110860212A通过原位偏析法将聚（4–乙烯吡啶）［poly(4–vinylpyridine), P4VP］微凝胶迁移到膜的表面和孔道表面，制备出具有极高可逆响应性能的智能开关膜。在膜的响应速度方面，2021年，专利CN113444364A通过层层自组装制备了pH响应型二氧化硅纳米容器的复合硅烷膜，具有较高的pH响应灵敏度。在膜的渗透效率方面，2022年，专利CN114768548A将聚丙烯腈、致孔剂、聚砜共混制备超滤膜，与纯聚砜膜相比，其水通量提高了53%。在截留率方面，2023年，专利CN116036867A通过自组装制备得到铁基金属有机框架（metal organic framework, MOF）材料改性超滤膜，提高了放射性废水中重离子的截留率。

pH响应智能膜具备调控条件温和、选择性筛分优势突出、改性方式多元等特征，但仍面临若干关键瓶颈亟待突破。现有pH响应智能膜在反复溶胀–收缩循环及实际工况下，存在膜材料机械强度有限、易发生结构破坏的问题。膜污染是持久性难题，污染物在膜表面的沉积严重制约过滤性能。尽管pH响应特性可通过酸碱清洗实现一定程度的自清洁，但抗污染能力的系统性提升仍是重要的改进方向。

5 总结与展望

本研究对环境响应智能膜的专利申请情况进行了分析，梳理了主要几类智能膜的技术演进路线，厘清了智能膜的创新格局、技术优势与发展痛点，可为行业技术研发、专利布局、产业规划提供专利视角的数据支撑与研判依据。根据发展态势研究结果，为推动我国环境响应智能膜的高质量发展，从专利布局、技术迭代、产业落地3大维度展开总结与展望，具体如下。

（1）从全球专利布局格局来看，政策赋能成为我国技术弯道超车的核心驱动力，自2012年国家膜产业专项规划落地后，国内专利申请量跨越式上涨，扭转早期日美技术垄断格局，行业创新重心逐步转移至国内。但国内创新结构存在明显短板，全球TOP20申请人全部为高校及科研院所，天津工业大学、江苏大学等科研主体深耕基础改性技术，理论研发成果丰硕，但科研成果与工业工况适配性不足，制约国内智能膜产业化、规模化进程。后续需优化专利布局主体结构，鼓励膜材料企业联合高校开展联合专利申报，围绕量产工艺、工况适配、长效服役等产业化方向布局高价值专利，补齐企业专利短板，构建校企协同专利壁垒。

（2）从主流技术分支发展态势与专利演进规律来看，4大核心响应技术研发侧重点差异化显著，技术成熟度与应用场景适配度各不相同。温度、pH响应智能膜依托刺激源易得、调控成本低的优势，专利存量稳居前列，技术体系最为完善，

目前行业专利研发已从基础制备工艺开发转向界面结合力优化、响应滞后改善、循环稳定性提升等性能优化方向；光响应智能膜分化为光致动、光致变色、光催化3大赛道，跨界适配仿生器件、食品保鲜、防伪防护、水处理抗污多元场景，近10年专利增速持续走高，医疗靶向治疗领域赋能潜力持续释放，但光敏材料老化、光穿透受限等共性技术难题尚未突破；分子识别智能膜专一筛分优势不可替代，制备工艺趋于成熟，专利研发从制膜技术创新转向靶向识别、现场检测功能拓展，适配稀土提纯、环境微污染物检测、生物医药精制等高端细分领域，但模板脱除困难、非特异性吸附、量产成本偏高等问题限制了技术转化。

（3）尽管智能膜发展迅猛，但仍存在一定的发展局限。结合专利披露技术短板与工业应用痛点，立足我国专利布局特色，提出未来优化发展方向。一是优化响应体系，突破单一响应局限，深耕光、温、pH耦合多重响应膜研发，提升膜材环境适配性与响应灵敏度，以适配复杂工况分离需求。二是借力数字新兴技术，依托大数据、AI大模型赋能材料研发，精准优化制备工艺、预判膜材料性能，缩短研发周期；联动传感技术实现膜体环境感知与结构自适应调控。

利益冲突：作者声明没有利益冲突。

[参 考 文 献]

[1] 罗鹏, 冯弘宬, 肖晓勤, 等. 环境响应型智能膜的制备研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(14): 142–144.

[2] Li Y, Zhao J, Zhang J, et al. Smart and solvent–switchable graphene–based membrane for graded molecular sieving[J]. Nature Communications, 2025, 16: 5363.

[3] Yan H, Kou Y, Zhang S, et al. Flexible erythritol–based spatiotemporal phase change films with multiple energy responses for wearable thermal management[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 522: 167630.

[4] Hefnawy A, Aziz Aljar M A, Abd–Rabboh H S M, et al. Functionalized asymmetric PVC membrane with molecularly imprinted beads for potentiometric sensing of tetrabromobisphenol A (TBBPA)[J]. Environmental Science: Nano, 2025, 12(12): 5281–5295.

[5] 杨彪, 杨万泰. 光接枝制备功能性核孔膜[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 38–44.

[6] Allen A L, Tan K J, Fu H, et al. Solute– and temperature–responsive “smart” grafts and supported membranes formed by covalent layer–by–layer assembly[J]. Langmuir, 2012, 28(11): 5237–5242.

[7] Xing H, Hwang K, Lu Y. Recent developments of liposomes as nanocarriers for theranostic applications[J]. Theranostics, 2016, 6(9): 1336–1352.

[8] 胡志民. 功能化脂质体的构建及其抑制变形链球菌生物膜的应用研究&临床病例报告[D]. 武汉: 武汉大学, 2023.

[9] Dash M, Chiellini F, Ottenbrite R M, et al. Chitosan: a versatile semi–synthetic polymer in biomedical applications[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(8): 981–1014.

[10] Tan H, Marra K G. Injectable, biodegradable hydrogels for tissue engineering applications[J]. Materials, 2010, 3(3): 1746–1767.

[11] Hosseini M, Dadashi–Noshahr K, Islami M, et al. A novel silk/PES hybrid nanofibrous scaffold promotes the in vitro proliferation and differentiation of adipose–derived mesenchymal stem cells into insulin producing cells[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(8): 1857–1864.

[12] Rashki S, Asgarpour K, Tarrahimofrad H, et al. Chitosan–based nanoparticles against bacterial infections[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117108.

[13] Assaad E, Maire M, Lerouge S. Injectable thermosensitive chitosan hydrogels with controlled gelation kinetics and enhanced mechanical resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 130: 87–96.

[14] Guo L, Liang Z, Yang L, et al. The role of natural polymers in bone tissue engineering[J]. Journal of Controlled Release, 2021, 338: 571–582.

[15] Qi Y, Wang H, Wei K, et al. A review of structure construction of silk fibroin biomaterials from single structures to multi–level structures[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, 18(3): 237.

[16] Zhang Z H, Han Z, Zeng X A, et al. Enhancing mechanical properties of chitosan films via modification with vanillin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 81: 638–643.