

防污膜的表面改性方法研究进展

王艺璇^{1,2}, 杨晓涛³, 颜成虎^{2*}, 丛 威²

(1. 中国科学院大学生命科学学院, 北京 100049; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190;

3. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要:膜分离技术具备高效、节能的优势, 广泛应用于生物、水处理、仿生等领域。然而, 选择性分离膜在使用过程中产生的膜污染会导致分离效率显著降低, 成本提高。膜污染是指微粒及大分子在膜孔吸附、沉积, 使膜通量变小的过程。通过对膜结构及膜表面电荷、亲水性、粗糙度的调控可以有效降低膜污染程度, 提高分离膜的处理效率。本文总结了近期膜表面改性方法研究进展, 重点介绍了化学接枝、物理涂覆、聚合反应改性以及表面分离的防污改性方法。

关键词:膜污染; 表面改性; 聚合改性

膜分离技术不断发展, 在净化水资源、生物活性物质回收、精制等领域中有着重要的应用, 同时又具备工艺简单、占地面积小、无需添加化学试剂等明显优势。然而, 膜的分离效率随着膜污染程度的增加而降低, 而对膜的再清洁过程大大增加了使用成本。所以, 迫切需要对膜进行表面改性, 以改变膜表面的物理结构或化学性质, 提高防污性能。本文总结了膜表面改性方法研究进展, 重点介绍了在聚合过程中及聚合反应后进行改性的方法。

膜污染通常是一系列复杂的物理化学作用共同导致的结果。对膜污染机理研究表明, 膜污染主要受表面电荷、表面亲水性、表面粗糙度等因素的影响。表面与污染物带相反电荷导致污染物更易粘附; 表面亲水性差, 水分子不占据表面位点, 蛋白质抵抗性弱, 膜更易与外来污染物相结合; 表面越粗糙, 污染物有更多附着的空间。这些因素独立或协同地导致了膜污染, 所以, 针对这些因素改变膜的表面性质可有效降低污染程度。

目前, 防污膜改性材料以聚合物为主。聚醚砜(PES)^[1]和聚砜^[2,3]的机械性能优异, 化学稳定性好, 广泛应用于制备膜材料, 但缺点是材料疏水性强。通过引入亲水性单体或极性基团进行改性, 可大幅改善其防污性能, 常用的改性材料包括两性离子、金属氧化物纳米粒子、丙烯酸酯等。两性离子聚合物生物相容性优异, 可在材料表面生成一层强水合层^[4], 加之位阻的影响^[5], 可有效阻止蛋白质的粘附。通过引入金属氧化物纳米粒子, 制备纳米复合膜, 可有效实现抗污, 同时增加水通量^[6]。另外, 丙烯酸酯聚合物也常常用来作涂覆材料^[7,8]。常用的改性方法包括化学接枝、物理涂覆、聚合改性及表面分离改性方法。

接枝改性分为主链接枝法(grafting from)和接枝到主链法(grafting to)。两性离子具备优异的抗污性能, 逐渐取代聚乙二醇(PEG)成为防污改性材料的主力军。目前, 已有一些综述^[9,10]总结了两性离子材料在防污领域的应用^[11,12], 但鲜有涉及到膜表面改性领域^[13,14]。Razi^[15]通过紫外引发主链接枝法将2-(甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸胆碱(MPC)接枝在 PES 表面, 改性表面未检测到细菌附着, 表现出高效抑制污染的性质。Brinker^[16]利用光接枝方法在聚砜上接枝两性离子制成超滤膜, 该膜表现出截然不同的 pH 和离子响应性, 其原理是: 随着盐浓度和 pH 值的变化, 在接枝链段上形成了可逆气孔开闭模式。Zhou^[17]在聚偏氟乙烯(PVDF)膜表面接枝了两性离子聚合物-聚甲基丙烯酸酞胺(PCBMA), 膜的气泡密度降低, 防污性能随着接枝密度的提升而增加。Yang^[18]通过紫外引发对微孔聚丙烯膜进行两性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.013

收稿: 2017-11-03; 修回: 2018-06-21;

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0500904), 国家自然科学基金青年基金(21706260);

作者简介: 王艺璇(1994-), 女, 硕士研究生, 生物工程专业;

* 通讯联系人: 颜成虎, E-mail: chyan@ipe.ac.cn.

离子甲基丙烯酰乙基磺基甜菜碱(SBMA)的接枝改性,改性后的膜水通量增加,防污性能优异,通量回复率最高可达到 95%,在接枝密度为 560 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,细菌在表面的粘附可被完全抑制。氧引发接枝聚合易导致聚合物降解,而等离子体引发聚合可避免这个问题。Zhao^[19]将 3-(甲基丙烯酰胺基)丙基-二甲基(3-磺酸)氢氧化铵(MPDSA)经过 O₂ 等离子体预处理,利用紫外照射聚合技术接枝在丙纶无纺布膜上,使得牛血清蛋白(BSA)吸附量减少了 80%。Chiang^[20]利用原子转移自由基聚合(ATRP)将 PSBMA 接枝在 PVDF 超滤膜上,改性膜基本不吸附牛血清白蛋白(BSA),有着极好的防污性能,可应用于蛋白质过滤等领域。Liu^[21]用 ATRP 的方法,在温和的反应条件下接枝了三种不同的两性离子聚合物,有效抑制了非特异性蛋白的吸附。ATRP 在功能性膜表面改性方面成为一种非常重要的方法。

通过涂覆技术改性膜表面是改性的另一个重要方法。Karkhanechi^[22]利用聚多巴胺(PDA)作为涂层将聚 2-甲基丙烯酰氧基乙基磷酸胆碱(PMPC)固定在商业化的反渗透膜上,膜表面由原来的电负性变成了电中性,耐久性和防污性能大幅提升。多巴胺的优异性能近来在膜工程领域发展迅速,Zhou^[23]使用 PDA 和 PSBMA 通过简单的一步沉积法制成防污微孔聚丙烯膜(MPPM),防污性能显著提升,渗透率也有所提升(见图 1)。将聚合物作为主要填料制备成防污涂层材料,再涂覆在膜表面上形成防污膜,也是目前膜改性领域普遍采用的方法。这一方法广泛使用以丙烯酸为基本单元的一系列聚合物防污材料,一般先形成共聚物,再制备成防污涂层,其光学、力学等性能优异,随着交联密度越大,抗张强度和拉伸模量随之升高^[24,25]。常用的涂覆方法有层层堆积^[26]、喷涂法^[27]等。

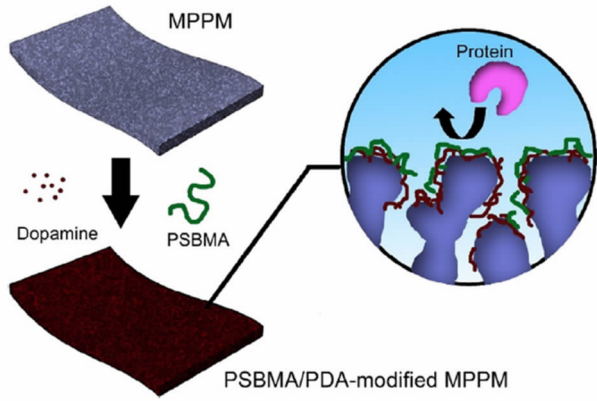


图 1 PSBMA/PDA 改性的微孔聚丙烯膜^[23]
Figure 1 PSBMA/PDA-modified MPPM^[23]

通过 ATRP 和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)形成防污膜的方法是基于新型自由基聚合方法的出现与应用。一般过程是先在表面上激发自由基,加入单体引发剂,通过引发剂自身存在的可逆反应控制动态平衡,从而有效控制膜生成的效果^[28]。Yuan^[29]使用了 RAFT 将磺基三甲铵乙内酯在纤维素膜上聚合,在提高表面防污膜血液相容性的同时,显著提升了对大肠杆菌的抗污性能,且能保持长达四天的时间;Nehache^[30]采用了相同的策略,将三磺丙基甲基丙烯酸酯用 RAFT 的方式在表面上随机分布,生成正负电荷交替的抗生物疏水涂层,类似两性离子的附着处理使其显示出卓越的抗血液粘附性能。Buga^[31]报道了甲基丙烯酸甲酯(MMA)与甲基丙烯酸三丁基硅烷(TBSiMA)通过固定的乙烯基键经 RAFT 于蚕丝纤维表面聚合并形成抗生物涂层,纤维素表面生成了一层偶联的聚合物分子结构,抗污性能表现良好。Tang^[32]则将 RAFT 与传统的抗污材料 PEG 相结合,聚乙二醇甲基丙烯酸酯(PEGMA)在溶解后以微波引发的方式在硅树脂表面发生 RAFT 聚合,改性后的硅树脂表面亲水性有明显的提升,抗蛋白效果非常显著。Kim^[33]将 PEG 以环氧开环的方式进行 RAFT 聚合,制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯嵌段苯乙烯接枝 PEG(PGMA-*g*-PEG-*b*-PS)涂层材料用于表面修饰,再通过旋涂的方式对玻璃等含硅材料进行表面改性,得到的抗污表面具有优异的防蛋白粘附性能。PEG 作为传统抗污材料结合新的

RAFT 方法有效扩展了其应用范围,对防污表面的发展有着重要的作用。Zhang^[34] 结合 RAFT 和防污两亲共网络(APCN; Antifouling Amphiphilic Co-Networks)结构以 *L*-半胱氨酸作为表面修饰材料,PEG 引发甲基丙烯酸丙酯,在表面上发生可控的 RAFT 反应,形成 APCN 网络所需的两性基质,*L*-半胱氨酸再形成单层结构与其交联,在原有较好抗污性能的基础上进一步降低了疏水性。

表面分离是一个自组装过程,是由热力学和动力学调控的一个相分离过程,可形成强水层有效阻止蛋白质吸附^[35]。Li^[36] 将由 ATRP 制备的 PVDF-*g*-PSBMA 作为添加剂,改善了 PVDF 膜的稳定性,原理是增强了膜与聚合物之间的化学联系,BSA 吸附量减少 1/3。Zhao^[37] 利用强制的表面分离技术制备 PVDF 超滤膜,加入了两亲聚合物聚 3-(甲基丙烯酸)丙基-二甲基(3-巯基丙基)(PSPP)和甲基丙烯酸六氟丁酯(PHFBM),防污原理是基于低表面能使得污染物和表面易于分离。Wang^[38] 利用 APCN 改性技术成功将聚合物 PDMAEMA 以表面两亲化的方式转化为所需的表面涂层。APCN 这一技术主要应用于两性聚合物,疏水部分与表面相结合形成网络结构体的基质,亲水表面则起到抵抗细菌等疏水物质粘附的作用^[39]。而 Wang 使用了表面分离与 APCN 相结合的技术,利用了甲基丙烯二甲胺基乙酯(DMAEMA)易于集聚的特殊性质。表面分离类似于自组装,指聚合物在表面上自发形成立体的层状或基质结构,与 APCN 所需的条件相吻合。实验后续使用双酚 A(3-BPA)交联(见图 2),结果表明表面形成了形态多样的基质结构,且对细菌和硅藻的抗污性能表现良好。APCN 往往和聚合物合成方法联合使用,在形成有效两性基质的基础上进行修饰,有很好的抗污效果。

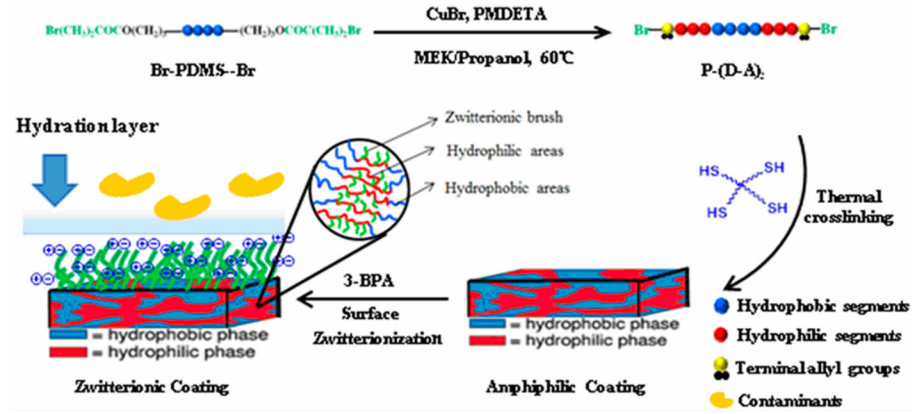


图 2 防污两亲性共网络结构^[38]

Figure 2 Antifouling amphiphilic co-networks^[38]

近年来,纳米粒子也越来越多地被应用于改善膜的防污性能。Mokhtari^[40] 在不饱和聚醚砜表面用水杨酸-铝氧烷进行改性,得到的材料不对称结构孔隙更小,表面粗糙度更低;1%(wt)的纳米粒子改性膜通量回复率达到 87%,此方法制备的膜不可逆污染率仅为 13%。Nair^[41] 用 CaCO_3 纳米粒子改性聚砜膜,水通量和防污性能同时得到了提升。Garcia-Ivars 等^[42] 使用纳米尺寸的 Al_2O_3 和 PEG 通过紫外引发的方式对 PES 膜进行改性,结果表明,纳米粒子改性膜防污性能优异,但化学稳定性较弱。为了减少副产物对材料、环境的污染,Norhan^[1] 采用绿色化学的思路,使用酶催化剂和无毒改性剂对 PES 膜表面改性,所得材料可减少 94%的蛋白质吸附。

防污膜表面改性方法在朝着绿色分离的方向发展,同时随着聚合物合成方法与聚合物新性质的发现而不断更新和发展。本文介绍了用于分离技术的防污膜,同时涉及到部分生物领域的防污膜材料,总结了化学接枝、物理涂覆、聚合反应改性与表面分离四种改性方法。防污膜的应用前景十分广泛,进一步提高膜的防污性能和探索新的改性方法仍将是未来防污膜研究领域的重点。

参考文献:

[1] Norhan N. Membranes, 2016, 6, 23.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.013

- [2] Tweddle A, Kutowy O, Thayer W, Sourirajan S. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 22, 320~326.
- [3] Fan H, Wang C, Li Y, Wei Y. *J Membrane Sci*, 2012, 415~416, 161~167.
- [4] Bernstei R, Belfer S, Freger V. *Environ Sci Technol*, 2011, 45, 5973~5980.
- [5] Chen S, Li L, Zhao C, Zheng J. *Polymer*, 2010, 51, 5283~5293.
- [6] Arsuaga J M. *J Membrane Sci*, 2013, 428, 131~141.
- [7] Alyamac E, Soucek M D. *Prog Org Coat*, 2011, 71, 213~224.
- [8] Fang C, Jing Y, Zong Y, Lin Z. *J Fluorine Chem*, 2016, 192, 113~119.
- [9] Schlenoff J B. *Langmuir*, 2014, 30, 9625~9636.
- [10] Shao Q, Jiang S. *Adv Mater*, 2015, 27, 15~26.
- [11] Yang R, Jang H, Stocker R, Gleason K K. *Adv Mater*, 2014, 26, 1711~1718.
- [12] Mi L, Jiang S. *Angew Chem Int Edi*, 2014, 53, 1746~1754.
- [13] Jiang S, Cao Z. *Adv Mater*, 2010, 22, 920~932.
- [14] Chen S, Li L, Zhao C, Zheng J. *Polymer*, 2010, 51, 5283~5293.
- [15] Razi F, Sawada I, Ohmukai Y, Maruyama T, Matsuyama H. *J Membrane Sci*, 2012, 401, 292~299.
- [16] Birkner M, Ulbricht M. *J Membrane Sci*, 2015, 494, 57~67.
- [17] Zhou Q, Lei X P, Li J H, Yan B F, Zhang Q Q. *Desalination*, 2014, 337, 6~15.
- [18] Yang Y F, Li Y, Li Q L, Wan L S, Xu Z K. *J Membrane Sci*, 2010, 362, 255~264.
- [19] Zhao J. *J Membrane Sci*, 2011, 369, 5~12.
- [20] Chang Y C, Chang Y, Higuchi A, Chen W Y, Ruaan R C. *J Membrane Sci*, 2010, 339, 151~159.
- [21] Liu P S, Chen Q, Wu S S, Shen J, Lin S C. *J Membrane Sci*, 2010, 350, 387~394.
- [22] Karkhanechi H, Takagi R, Matsuyama H. *Desalination*, 2014, 337, 23~30.
- [23] Zhou R, Ren P F, Yang H C, Xu Z K. *J Membrane Sci*, 2014, 466, 18~25.
- [24] Alyamac E, Soucek M D. *Prog Org Coat*, 2011, 71, 213~224.
- [25] Fang C, Jing Y, Zong Y, Lin Z. *J Fluorine Chem*, 2016, 192, 113~119.
- [26] Mohan T, Kargl R, Tradt K E, Kulterer M R, Bracic M, Hribernik S, Karin S K, Ribitsch V. *Carbohydr Polym*, 2015, 116, 149~158.
- [27] Li Y, Liu C M, Yang J Y, Gao Y H, Li X S, Que G H, Lu J R. *Colloid Surface B*, 2011, 85, 125~130.
- [28] Zetterlund P B, Kagawa Y, Okubo M. *Chem Rev*, 2008, 39, 3747~3794.
- [29] Yuan J, Huang X, Li P, Li L, Shen J. *Polym Chem-UK*, 2013, 4, 5074~5085.
- [30] Nehache S, Yeh CC, Semsarilar M, Deratani A, Chang Y, Quemener D. *Macromol Biosci*, 2016, 16, 57~62.
- [31] Buga M R, Zaharia C, Balan M, Bressy C, Ziarelli F, Margailan A. *Mat Sci Eng C-Mater*, 2015, 51, 233~241.
- [32] Tang J, Han Y, Chen H, Lin Q. *Int J Polym Sci*, 2016, 2016, 1~5.
- [33] Kim S M. *J Nanosci Nanotechno*, 2015, 15, 7866~70.
- [34] Zhang C, Liu Z, Wang H, Feng X, He C. *Macromol Biosci*, 2017, 17, 7.
- [35] Zhao J, Zhao X T, Jiang Z Y, Li Z, Fan X C, Zhu J A, Wu H, Su Y L, Yang D, Pan F S, Shi J F. *Prog Polym Sci*, 2014, 39, 1668~1720.
- [36] Li J H, Li M Z, Miao J, Wang J B, Shao X S, Zhang Q Q. *Appl Surf Sci*, 2012, 258, 6398~6405.
- [37] Zhao X. *J Membrane Sci*, 2013, 441, 93~101.
- [38] Wang H, Zhang C, Feng X, He C. *Acs Sustain Chem Eng*, 2016, 4, 7.
- [39] He M. *Acta Biomater*, 2016, 40, 142~152.
- [40] Mokhtari S, Rahimpour A, Shamsabadi A A, Habibzadeh S, Soroush M. *Appl Surf Sci*, 2017, 393, 93~102.
- [41] Nair A K, Isloor A M, Kumar R, Ismail A F. *Desalination*, 2013, 322, 69~75.
- [42] Garcia-Ivars J, Iborra-Clar M I, Alcaina-Miranda M I, Mendoza-Roca J A, Pastor-Alcañiz L. *Chem Eng J*, 2016, 283, 231~242.

Progress in Surface Modification of Antifouling Membranes

WANG Yi-xuan^{1,2}, YANG Xiao-tao³, YAN Cheng-hu^{2*}, CONG Wei²

(1. *College of Life Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: Membrane separation technique is applied widely in biology, water treatment and biomimetic due to its high efficiency and energy conservation. However, membrane fouling will lead to significant reduction in separation efficiency and higher cost. Due to the adsorption and deposition of microparticles and macromolecules in the membrane pores, which result in the decrease of the membrane flux and consequently in membrane fouling. The separation efficiency can be improved by regulating membrane structure and modifying surface charge, surface hydrophilicity, surface roughness and surface biomimetic adhesion of the membrane. In this minireview, membrane surface modification methods were summarized, including coating, grafting and surface segregation methods, along with modification through polymerization process.

Key words: Membranes fouling; Surface modification; Polymerization process