

两性离子基团改性分离膜的抗污染机理及研究进展

马 超, 刘 畅, 顾继友*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要:抗污染机理的研究对设计和合成抗污染膜材料具有指导意义。两性离子聚合物作为一种新型的抗污染膜材料逐渐受到人们的关注。本文从研究膜污染的成因及其影响因素出发, 阐述了分离膜的抗污染机理及两性离子基团改性分离膜的抗污染特点, 同时根据两性离子基团改性分离膜方式的不同, 系统总结了近年来此类分离膜的研究进展, 并对分离膜抗污染机理的研究和两性离子改性高分子分离膜未来的发展趋势作出展望。

关键词:两性离子; 分离膜; 膜污染; 机理; 改性

引言

随着现代社会对膜过程的深入开发与应用, 膜分离技术(Membrane separation technology)已经成为新世纪最为新型高效的分离技术, 同时也是当代最具发展前景的高新技术之一。由于其具备传统分离方式不可比拟的优势, 如操作过程中无相变使能耗大幅度降低、在低温条件下可适用于热敏性物质的分离、工艺简便且易于放大、维护简单易与其它操作单元集成、以及环境友好等, 正逐步取代那些传统高能耗的分离技术, 成为新世纪最具有可持续发展前景的分离技术^[1]。

高分子分离膜材料作为膜技术的核心逐渐成为关注的焦点^[2]。高分子分离膜(Polymeric separation membrane)是指由高分子复合物或聚合物制成对流体混合物起分离作用的介质^[3]。近年来, 两性离子聚合物(Zwitterionic polymer)作为一种新型高效的抗污染膜材料逐步获得人们的关注。两性离子聚合物是指分子链的重复单元中同时带有阳离子基团和阴离子基团的高分子材料。如图 1 所示, 常见的阳离子基团有季铵基团, 而阴离子基团多表现为羧酸基团、磺酸基团及磷酸基团。

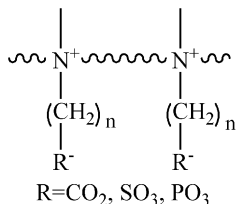


图 1 两性离子电性结构

Figure 1 Typical structure of zwitterions

本文从研究膜污染的成因及其影响因素出发, 阐述了分离膜的抗污染机理及两性离子基团改性分离膜的抗污染特点, 同时根据两性离子基团改性分离膜方式的不同, 系统总结了近年来此类分离膜的研究进展, 并对分离膜抗污染机理的研究和两性离子改性高分子分离膜未来的发展趋势作出展望。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.005

收稿:2014-11-25;修回:2015-02-16;

基金项目:黑龙江省青年科学基金项目(QC2014C044);

作者简介:马超(1990—),男,硕士研究生,从事以化学改性方法制备两性离子型分离膜;

* 通讯联系人, E-mail: dldgujy@nefu.edu.cn.

1 两性离子基团改性分离膜的抗污染机理及研究

1.1 膜污染

膜污染(Membrane fouling)是指待分离料液中的微粒、胶团以及溶质等大分子与膜接触时由于物理化学作用及机械截留作用,又或者因为浓差极化使溶质在膜表面超过其溶解度,在膜表面和膜孔内吸附、沉积造成膜孔阻塞或孔径缩小最终形成凝胶层,导致溶剂分子透过膜的阻力增加,使膜的渗透通量与分离特性大幅度降低且无法逆转^[4,5]。膜污染不仅降低膜的使用寿命,增加清洗频率和更换频率,还使运行成本明显增加,这成为制约膜分离技术发展和实际应用推广难以逾越的障碍。

根据膜污染的形态不同,可以将膜污染大致分为表面沉积污染和膜孔阻塞污染^[5~8]。归纳其成因^[9~11],主要是以下四种:浓差极化、膜孔阻塞、表面吸附、滤饼沉积。其中,如降低分离液浓度或膜两侧的压差以及改善膜表面分离液的流体力学条件都能够减缓浓差极化现象,选择最佳膜孔孔径能够减少膜孔阻塞从而有效提高膜分离性能。

1.2 抗污染机理

减少膜污染可以从两个角度出发:一方面是调整膜分离的工艺^[12,13];另一方面,是以降低膜表面与溶质分子之间的相互作用为出发点,采用新型膜材料或对膜表面及膜材质进行改性,以此达到抑制膜污染的目的。膜污染的性质直接取决于污染物的类型^[14]、蛋白质分子复杂的化学结构、膜材料的表面性质以及材料表面的水分子状态等,这些都是影响材料抗污染性能的重要因素。由于其复杂性,一般的抗污染机理难以被广泛认可,其中比较受推崇的有水化层理论、空间位阻理论以及表面电荷理论^[11,15,16]。

1.2.1 水化层理论 膜表面与水分子发生作用时,会附着一定数量的水分子形成一层紧密的水化层,有效阻隔蛋白质与膜表面接触^[17]。如图 2 所示,与普通膜材料相比,两性离子型膜材料具有更强的水合能力,通过正、负离子的溶剂化作用和氢键水合作用,在膜表面附近形成水化层,这一水化层更加致密,更加牢固,同时也增大蛋白质分子与膜表面接触距离,减少蛋白质的吸附。

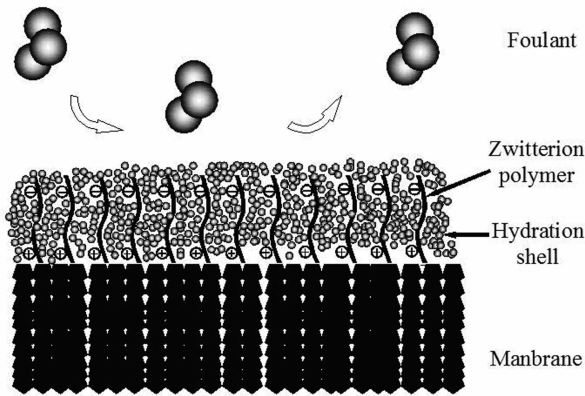


图 2 两性离子聚合物的水合作用

Figure 2 Hydration of zwitterionic polymer

磷酸胆碱(PC)是一类具有磷脂结构的亲水性化合物,其两性离子基团部分可以在膜材料表面形成高密度水化层,抑制蛋白质的吸附。He 等^[18]采用计算机分子模拟的方法,研究蛋白质(溶解酶)和磷酸胆碱自组装膜(PC-SAMs)的相互作用。结果显示,PC-SAMs 表面产生了一个紧密结合的水边界层,当蛋白质接近表面时,水分子就产生一个很强的排斥力,水化层理论很好的解释了两性离子类聚合物等抗污染性能^[19]。

Liu 等^[20]使用氨基酸单体制备两种新型抗污染两性离子聚合物,即聚赖氨酸甲基丙烯酰胺(pLysAA)和聚鸟氨酸甲基丙烯酰胺(pOrnAA),并分别接枝在金薄膜表面。当 pLysAA 的接枝密度为

3.9 ng/cm² 时,薄膜在血清中的吸附量最少;而接枝密度为 5.4 ng/cm² 时,在血浆中吸附量最少。当 pOrnAA 的接枝密度为 1.8 ng/cm² 和 3.2 ng/cm² 时,在血清和血浆中的吸附量最少,两种分离膜都表现出卓越的抗污染能力。水化层在这些抗蛋白质污染过程中起到关键作用,但两性离子聚合物的水合能力并不随着接枝的密度增加而呈线性变化^[21]。

1.2.2 空间位阻理论 分子间的基团相互靠近时能够产生空间排斥作用。抗污染膜材料表面枝接数量相当的长链基团,能与附近的水分子结合,形成的水化长链在空间上有很大的伸缩效应,在水中也有良好的运动能力。如图 3 所示,当接枝两性离子聚合物的密度较小时,支链之间不易交联,两性离子聚合物呈亲水性,水合能力很强,水化层厚度增加有利于抑制蛋白质的吸附^[22];当密度较大时,离子配对的可能性增加,支链与支链之间发生交联,支链内部也易于产生缔合,形成一种离子交联的高密度超倒塌结构(Super collapsed state)^[23],两性离子聚合物内部呈疏水性,蛋白质的吸附量也增加。

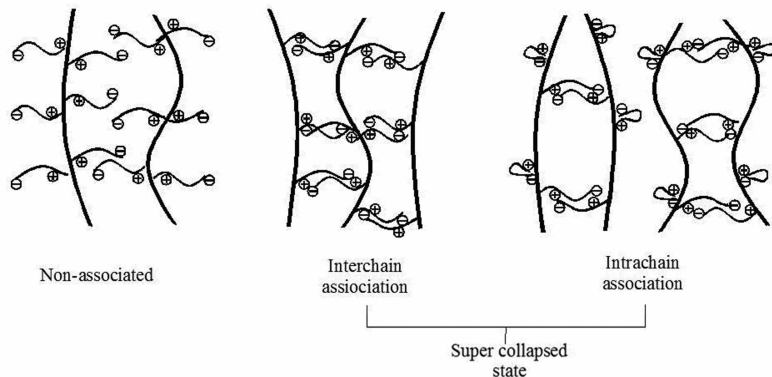


图 3 两性离子聚合物分子链间相互作用

Figure 3 Interactions between zwitterionic polymer molecular chain

Yang 等^[24]将聚磺酸甜菜碱(pSBMA)接枝在分离膜表面。发现接枝密度中等的分离膜具有最好的抗蛋白质吸附能力,当接枝的 pSBMA 厚度较小时,呈较强的亲水性;而当厚度较大时,疏水性反而会随厚度的增加而提高。

Zhang 等^[25]分别制备含有 1、2、3 和 5 个—CH₂—的羧酸甜菜碱丙烯酰胺(CBAA)和含有 2 个—CH₂—的羧酸甜菜碱甲基丙烯酸酯(CBMA),并接枝在金膜表面。在电解质浓度较低时,结构相似但分子链中含有 5 个—CH₂—的 pCBAA 的分离膜表面的蛋白质吸附量最多。这说明两性离子的结构也会影响其水合能力及抗蛋白质吸附能力,因为支链链段上的烷基数目越多,正电荷和负电荷之间的距离增大,这不利于两性离子的电致伸缩效应和水合作用,从而影响两性离子的抗污染性。

1.2.3 表面电荷理论 膜材料表面与蛋白质之间的静电相互作用也是影响蛋白质吸附的重要因素,静电作用不仅取决于材料表面和蛋白质的电荷性质,还受溶液的 pH 值和离子强度的影响^[26]。两性离子聚合物具有明显的反聚电解质(Anti-polyelectrolyte)溶液特性^[27],在较低的电解质浓度条件下会发生加质子反应,蛋白质吸附量增多;反之,两性离子基团的一部分电场受到相反离子电场的屏蔽,水合体积增大,有利于抑制蛋白质的吸附^[28]。而 pH 值是通过改变溶液中电解质浓度从而影响蛋白质的吸附。此外,两性离子聚合物抗蛋白质污染的能力还与其电中性以及电荷的分布的均匀性相关^[29,30]。

Li 等^[31]以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(METMA)和 2-甲基丙烯酰氧乙磺酸(MES)制备离子对聚合物(METMA·MES),严格控制正负电单体比例为 1:1,而后在金表面接枝聚合,改性后的膜表面对纤维蛋白原、溶菌酶和牛血清白蛋白的吸附量均低于 5.0 ng/cm²。

Su 等^[32]制备的聚丙烯腈共混膜表现出显著的 pH 和离子强度响应性。其中两性离子链段聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(PDMAEMA)是一个弱的聚电解质,pH 增大时,其离子化的程度显著降低,pH 为 6.0 时,PDMAEMA 的氨基质子化作用为 96.9%,pH 为 8.0 时,其质子化作用只有 24%。质子化作用

较强时,在 PDMAEMA 的链段内有很强的静电排斥作用,这使得 PDMAEMA 的链段处于拉伸状态;反之,链段则处于收缩状态,收缩的链段使分离膜表面膜孔增大,膜通量增加。

Hadidi 等^[33]大量制备了两性离子型以及中性的分离膜,分离膜的孔径几乎相同。再与长度大致相同但终端官能团功能不同的配体进行化学反应,获得不同的改性分离膜。分别用不同尺寸、等电位的蛋白质进行膜污染测试,研究表明膜污染的程度受蛋白质和分离膜之间的静电作用和疏水作用的强烈影响。此外,由蛋白质吸附量最少且受污染程度最低的改性分离膜表现得知,膜的接触表面和蛋白质的接触表面带有同种电荷。

2 两性离子基团对分离膜的改性及研究

两性离子基团改性的膜材料具有良好的抗污染性和生物相容性,适用于化工工业中的水处理以及医药治疗中人工器官材料、血浆分离等领域,在生物医药工业中的蛋白质浓缩、净化与分离等方面同样显示出巨大的应用空间。两性离子聚合物同时带有两种电荷,但由于其特殊的分子结构,可以达到纳米级别的电荷平衡分散而形成有序结构,甚至被认为是一类新的无污染材料(Nonfouling materials)^[22]。

2.1 表面改性

膜表面是分离膜起分离作用的场所,膜表面的结构和理化性能是影响膜的分离性质和抗污染性能的主要因素。表面改性是对膜表面进行改性处理,使参与分离作用的接触表面发生变化,而不影响基膜的本体性能^[34]。表面改性常见的方法有:吸附法、表面物理涂覆、表面低温离子体处理、表面射线辐照、表面接枝等^[35]。表面接枝优点最为明显^[36],其引发方式多种多样^[35](臭氧引发、辐照引发、等离子体引发、光引发、氧化还原),大多是通过引发表面活性点进行聚合反应^[37]。该过程并不影响基膜特性,但接枝通常是在膜表面和膜孔内部同时进行,这使得膜孔径变小,膜的孔径分布也发生变化,引发膜通量急剧下降^[38]。

Meng 等^[39]将 3-二甲胺基丙胺接枝到水解活化的聚丙烯腈(PAN)分离膜表面,利用溴丙酸在分离膜表面进行季铵化反应制成羧基型两性离子,两性离子基团成功接枝在分离膜表面,但对膜的结构形态却没有影响。改性分离膜表面的两性离子基团提高了膜表面的亲水性能,抑制了蛋白质的吸附,极大程度改善了分离性能。

Zhang 等^[40]成功将聚磺酸甜菜碱(pSBMA)接枝在芳香聚酰胺分离膜的表面,改性后的聚酰胺分离膜表面覆盖了两性离子基团的 pSBMA。实验测定不可逆蛋白的吸附量减少 97%,纯水通量减少为 65%。在高压操作下,改性分离膜能长期保持较高的纯水通量,这种简便改性方式制备的分离膜在膜工业具有很大的应用前景。

如图 4 所示,Ji 等^[41]制备了三元共聚物 P(DMC-HEA-DMAPS)(PDHD),再与交联剂戊二醛(GA)配成水溶液,涂覆在聚砜超滤基膜上。随着共聚物中两性离子 DMAPS 含量的增加,复合纳滤膜的水渗透率大幅提高。以牛血清白蛋白(BSA)为模型分子,在 25℃和 0.6MPa 的测定条件下,溶液中电解质 $MgCl_2$ 的浓度从 0.1g/L 增大到 3.5g/L,对应的通量从 36.5L/($m^2 \cdot h$)减小到 30.3L/($m^2 \cdot h$)。因为电解质溶液中 Cl^- 对两性离子聚合物的电荷屏蔽作用减弱,两性离子基团发生溶胀,水合能力增强,流体力学体积减小,抗污染能力得到改善。

Yang 等^[42]首先制备了微孔聚丙烯膜(MPPM),再通过紫外光(UV)引发接枝,结合传统的苯甲酮截留和共价固定化法,得以有序的将聚磺酸甜菜碱(pSBMA)接枝到膜表面,该方法能够在膜表面有效接枝,且易掌控接枝密度,测定水接触角从 145°减小到了 15°,纯水通量增大 4 倍。膜的亲水性和抗蛋白质污染能力得以改善,纯水通量的恢复率可达 95%以上。

Meng 等^[43]提出以光和紫外线辐照引发微孔聚丙烯膜表面自由基聚合反应,再用一系列亲水性和极性的聚合物在薄膜表面进行接枝,包括甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸羟乙基酯(HEMA)、甲基丙

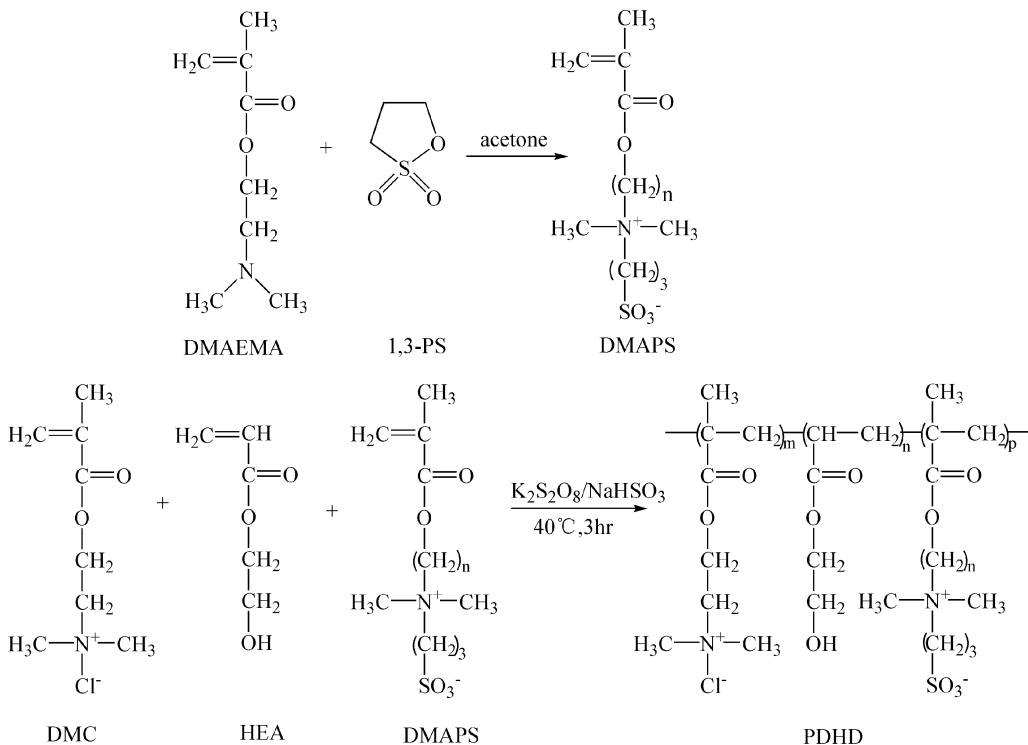


图 4 DMAPS 单体和三元共聚物 PDHD 的合成示意图

Figure 4 Schematic diagram for preparing zwitterionic monomer DMAPS and terpolymer PDHD

烯酸环氧丙酯(GMA)和甲基丙烯酸聚乙二醇酯(OEGMA)。接枝聚合物显著改变膜表面化学成分和形态,而这种引发方式枝接的聚甲基丙烯酸羟乙酯(pHEMA)和聚甲基丙烯酸聚乙二醇酯(pOEGMA)制备的改性分离膜其具有两倍的纯水通量和很强的抑制蛋白质吸附的能力。Meng 等^[44]还使用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8\text{--NaHSO}_3$ 作为氧化还原体系,引发吡啶甜菜碱(SVBP)在膜表面进行自由基聚合,PSVBP 枝接在膜表面引入负电荷,显著提高了膜表面的亲水性。虽然膜通量减少了 20%,但几乎完全抑制了蛋白质的吸附。而且受污染的分膜使用简单的盐水冲洗,即可恢复初始通量的 90%。

2.2 膜材质改性

改善膜材质的方式则有物理的共混改性和化学的本体改性两种方式。

2.2.1 物理改性 物理的共混改性指的是通过在原有膜材料的溶液或者熔融状态下,依靠外力将一种或多种高分子聚合物链段或小分子无机物在其中进行缠结、扩散,充分混合后制得宏观上均匀的膜材料的过程。共混方式能够有效地改善膜的结构、膜的孔径分布以及膜的亲疏水性。然而共混改性的持久性较差,也容易发生内部迁移^[45],无法达到分子水平的相容,如无机纳米氧化物由于团聚造成分散困难^[46],一般需要加入界面增容剂来提高两相之间的界面粘合,这些都影响了改性的最终效果。

卵磷脂(SPC)^[47]是含有两性离子基团的小分子,将其作为添加剂引入到膜材料中制备的分膜,其渗透通量和抗污染性能都得到了令人满意的改善。Wang 等^[48]使用含有磷酸胆碱(PC)基团的 SPC 改性聚醚砜(PES),通过此法制备 PES/SPC 共混膜。用 XPS 对膜表面的 PC 基团含量进行表征,发现 SPC 富集在膜表面;调节凝胶浴中 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)的质量分数为 20%,SPC 添加的质量分数为 4.5%时,此时共混膜的防污染能力最优。

Sun 等^[49]使用聚丙烯腈(PAN)和甲基丙烯酸二氨基乙酯(DMAEMA)制备了二元共聚物 PAN-DMAEMA,而后接枝 1,3-丙磺酸内酯,获得含有两性离子功能基团 DMMSA 的聚合物膜材料并共混制膜,分离膜的不可逆污染明显减少,当两性离子 DMMSA 的摩尔分数为 5.8%时,该膜的通量恢复率达

95%，且获得更长的使用寿命。

Yi 等^[50]将聚偏氟乙烯(PVDF)与 *N,N*-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯(PDMAEMA)接枝共聚获得新型两性离子聚合物(PVDF-*g*-PDMAEMA)，再与 PVDF 进行共混制膜，最后通过 3-溴丙酸和 1,3-丙磺酸内酯季胺化将两性离子引入膜表面，该方法使得膜孔收缩，空间位阻效应也增大，虽然纯水通量略有下降，但抗蛋白质污染性得到很大改善。Zhao 等^[51]则制备了两性离子型嵌段共聚物 PDMAEMA-*b*-PSF-*b*-PDMAEMA，与 PSF 进行共混制膜。实现分离膜表面两性离子化后，分离膜通量恢复率提高至 80%，膜表面亲水性和抗污染能力显著增强。

Wang 等^[52]通过水相悬浮聚合制得[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵内盐接枝的聚丙烯腈(PAN-MPDSAH)，再将 PAN 和 PAN-MPDSAH 进行共混制膜。共混改性的分离膜具有更高亲水性和润湿性，表面的不可逆污染明显减少，能够进行长时间分离操作。此外，产生的可逆污染在使用简单的水反冲洗即可除去，因而能够反复利用。

2.2.2 化学改性 化学改性主要是通过化学反应对本体材料进行的改性方式，将一些特定功能的官能团依靠化学键引入到高分子膜材料的分子链上，这种方法可以获得持久性的分离性能和抗污染能力，也可能摆脱成膜后表面接枝而改变膜性能所带来的问题。但是这种本体改性的方法在聚合物结构上引入一定的基团，势必会影响本体材料的性能，而且改性过程中条件比较苛刻，工艺也相对复杂，这使得在获得高分子新材料的同时也将面临新的挑战。

Shi 等^[53]使用氯磺酸对聚醚砜(PES)进行处理，利用经过氯磺酰化后的 PES 与二甲氨基乙醇进行反应，顺利地将叔胺(TA)基团引入到聚醚砜的主链中，制得含氨基阳离子基团和磺酸基阴离子基团的两性

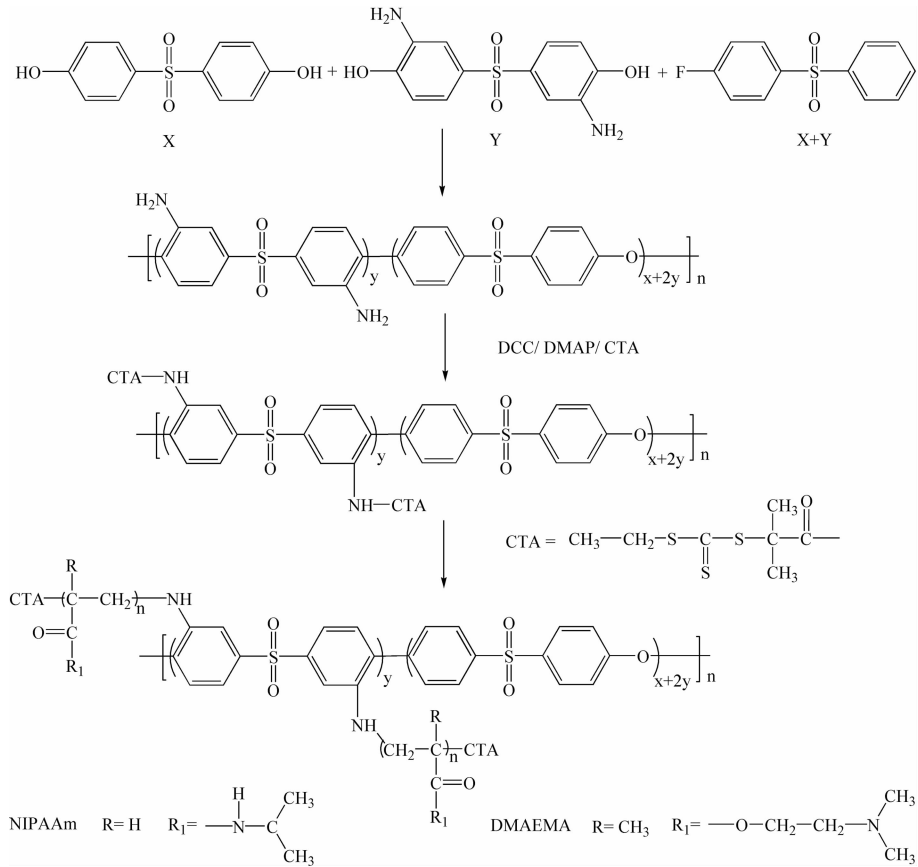


图 5 含氨基取代基的聚醚砜合成和其两性离子聚合物的制备示意图

Figure 5 Scheme illustration of the synthesis process for the amino-substituted polyethersulfone and zwitterionic polymers

离子型的聚醚砜(TA-PES)。改性后的 PES 表现出卓越的抗污染能力,这为制备两性高分子膜材料提供了新思路。

如图 5 所示,Yi 等^[54]制备了一种含氨基的聚芳醚砜(PES),氨基的存在可以保证聚合物通过反应制得新的聚合物,分别与聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)和聚甲基丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯(PDMAEMA)反应制备两性离子聚合物 PES-g-PNIPAAm 和 PES-g-PDMAEMA,制得的两性离子型分离膜与 PES 膜相比,综合性能均得到改善。

如图 6 所示,Zhang 等^[55]从单体出发,合成了含两性离子基团的聚芳醚砜类膜材料,并制备成膜,膜的抗污染性能得到很大的提高,膜的通量恢复率是商业化聚醚砜膜的 3 倍以上。

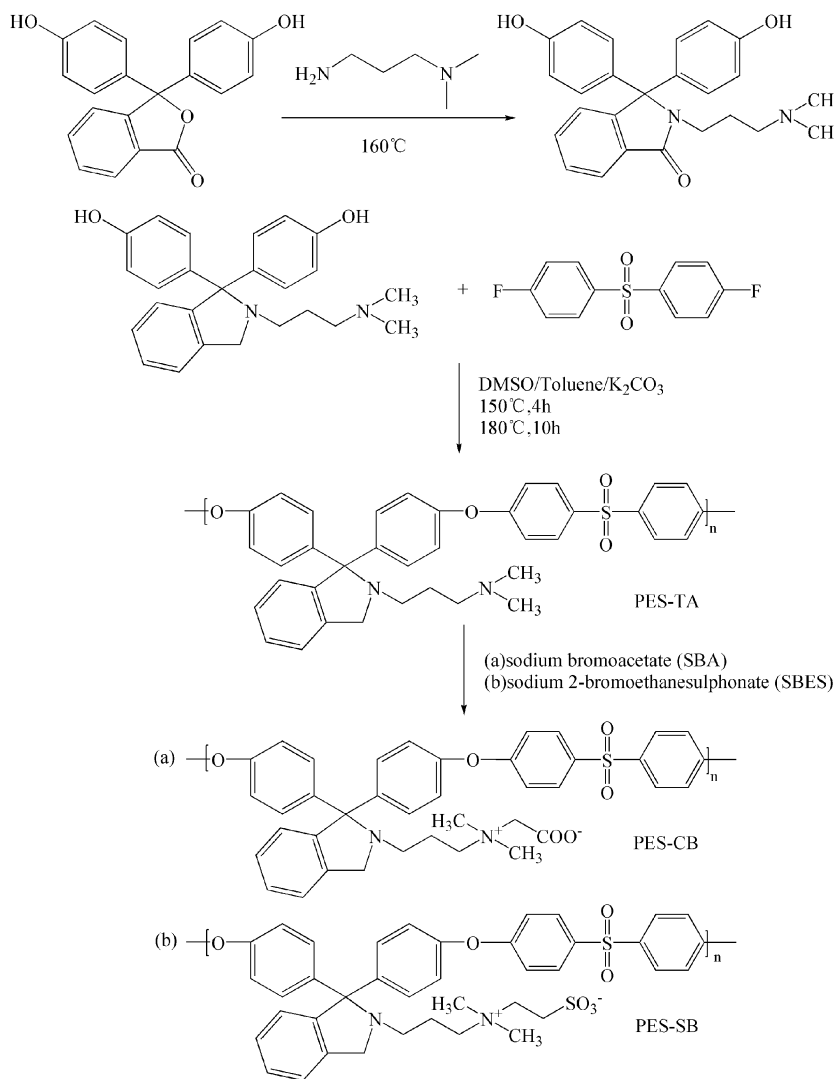


图 6 PES-CB 和 PES-SB 的合成过程

Figure 6 Synthesis procedures of the PES-CB and PES-SB

Liu 等^[56]通过氧化还原反应将 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC)接枝在含有活性羟基的聚醚砜(PES-OH)分子链段上,获得含两性离子基团的聚醚砜(PES-MPC),聚 2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(PMPC)的引入明显提高了分离膜表面亲水性,且蛋白质过滤实验中非特异性蛋白质的吸附量明显降低,尤其是不可逆吸附,说明改性分离膜具有良好的抗污染性能,也获得了更长的使用寿命。

3 结语和展望

在设计和合成抗污染膜材料的过程中,上述抗污染机理对其具有一定的指导意义。然而在研究膜材料抗污染的过程,这几种理论几乎无法从分子水平诠释整个过程,所以尚不能成为一套完善的理论依据。由于蛋白质分子的三维结构直接影响膜材料表面的污染程度^[14,57],利用分析手段检测材料表面蛋白质的三维结构、抗污染膜材料表面枝接基团性能及分布等因素,从而建立膜材料表面结构、溶质分子与材料抗污染性能三者之间的分析关系,以期为抗污染材料的设计与制备提供更为科学完善的理论依据。

作者认为,膜材质改性的化学改性方式是从分子水平的化学结构设计开始,将必要的官能团通过化学键引入到分子长链中,制备的分离膜具备最为优化的性能。这种方法可以获得永久性的改性效果,能够弥补膜表面改性以及物理改性共混方式等存在的不足。这可能是彻底解决膜污染问题中最可靠的方法之一,也使得两性离子基团改性材料的应用研究会朝着更为实用、更为开阔的方向发展。

参考文献:

- [1] Ulbricht M. Polymer, 2006, 47(7):2217~2262.
- [2] 杨宗伟. 过滤与分离, 2007, 17(1):11~14.
- [3] 田岳林. 过滤与分离, 2011, 21(1):45~48.
- [4] 王学松. 现代膜技术及其应用指南. 北京:化学工业出版社, 2005:646~646.
- [5] 余亚琴, 徐微. 安全与环境工程, 2008, 9(3):4~7.
- [6] 顾国维, 何义亮. 膜生物反应器在污水处理中的研究和应用. 北京:化学工业出版社, 2002:291~293.
- [7] 张燕波, 刘振鸿. 环保科技, 2009, 15(1):33~36.
- [8] 刘锐, 黄霞, 汪诚文, 钱易, 张苗苗. 环境科学, 2000, 21(2):58~61.
- [9] 王湛. 膜分离技术基础. 北京:化学工业出版社, 2000:244~244.
- [10] 周显宏, 刘文山, 肖凯军, 罗远宏, 邹水洋, 黄宝光. 东莞理工学院学报, 2010, 17(1):57~61.
- [11] 刘茉娥. 膜分离技术. 北京:化学工业出版社, 2003:44~82.
- [12] 陆俊宇, 李伟英, 赵勇, 张璐, 陈杰, 陈清. 水处理技术, 2010, 36(6):119~122.
- [13] 陈安稳, 时翔云. 广东化工, 2012, 39(11):153~154.
- [14] 马琳, 秦国彤. 水处理技术, 2007, 33(6):1~5.
- [15] 刘荷英, 何淑漫, 陈楚敏, 周健. 化工进展, 2009, 28(3):429~436.
- [16] 石卿, 苏延嘉, 姜忠义. 中国科技论文在线, 2010, 5(3):172~175.
- [17] Chen S F, Li L Y, Zhao C, Zheng J. Polymer, 2010, 51(23):5283~5293.
- [18] He Y, Hower J, Chen S F, Matthew T, Bernards, Chang Y, Jiang S Y. Langmuir, 2008, 24(18):10358~10364.
- [19] 李倩, 田野, 王晓琳. 高分子通报, 2012, (3):1~7.
- [20] Liu Q S, Li, W C, Singh A, Cheng G, Liu L Y. Acta Biomater, 2014, 10(7):2956~2964.
- [21] Cheng N, Brown A A, Azzaroni O, Huck W T S. Macromolecules, 2008, 41(17):6317~6321.
- [22] Chen S F, Jiang S Y. Adv Mater, 2008, 20(2): 335~338.
- [23] Moldakaimov S B, Kramarenko E Y, Khokhlov A R, Kudaibergenov S E. Macromol Theor Simul, 2001, 10(8):780~788.
- [24] Yang W, Chen S, Cheng gang, Vaisocherova H, Xue H, Li W, Zhang J L, Jiang S Y. Langmuir, 2008, 24(17):9211~9214.
- [25] Zhang Z, Vaisocherova H, Cheng G, Yang W, Xue H, Jiang S Y. Biomacromolecules, 2008, 9(10):2686~2692.
- [26] Yang Y F, Li Y, Li Q L, Wan L S, Xu Z K. J Membr Sci, 2010, 362(1-2):255~264.
- [27] Georgiev G S, Karnenska E B, Vassileva E D. Biomacromolecules, 2006, 7(4):1329~1334.
- [28] Mary P, Bendejacq D D, Labeau M P, Dupuis P. J Phys Chem B, 2007, 111(27):7767~7777.
- [29] Chen S F, Zheng J, Li L Y, Jiang S L. J Am Chem Soc, 2005, 127(41):14473~14478.
- [30] He Y, Chen S F, Bernards M T, Chang Y, Jiang S Y. J Chem Phys, 2006, 125(17): 74714~74717.
- [31] Li G Z, Xue H, Gao C L, Zhang F B, Jiang S Y. Macromolecules, 2010, 43(1):14~16.
- [32] Su Y L, Li C. J Membr Sci, 2007, 305(1):271~278.
- [33] Hadidi M, Zydney A L. J Membr Sci, 2014, 452:97~103.
- [34] Nady N, Franssen M C R, Zuilhof H, Eldin M S M, Boom R, Schroen K. Desalination, 2011, 275(1-3):1~9.

- [35] Benhabbour S R, Sheardown H, Adronov A. *Biomaterials*, 2008, 29(31):4177~4186.
- [36] Beyer M, Felgenhauer T, Bischoff F R, Breitling F, Stadler V. *Biomaterials*, 2006, 27(18):3505~3514.
- [37] Rana D, Matsuura T. *Chem Rev*, 2010, 110(4): 2448~2471.
- [38] Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schuwer N, Sugnaux C, Tugulu S, Klok H A. *Chem Rev*, 2009, 10(11):5437~5527.
- [39] Meng H, Cheng Q, Li C X. *Appl Surf Sci*, 2014, 303:399~405.
- [40] Zhang Y, Wang Z, Lin W F, Su H T, Wang L G, Chen S F. *J Membr Sci*, 2013, 446:164~170.
- [41] Ji Y L, An Q F, Zhao Q, Su W D, Lee K R, Chen H L, Gao C J. *J Membr Sci*, 2012, 390:243~253.
- [42] Yang Y F, Li Y, Li Q L, Wan L S, Xu Z K. *J Membr Sci*, 2010, 362(1-2):255~264.
- [43] Meng J Q, Li J H, Zhang Y F, Ma S N. *J Membr Sci*, 2014, 455:405~414.
- [44] Meng J Q, Cao Z, Ni L, Zhang Y F, Wang X Y, Zhang X, Liu E H. *J Membr Sci*, 2014, 461:123~129.
- [45] Wang Y Q, Wang T, Su Y L, Peng F B, Wu H, Jiang Z Y. *Langmuir*, 2005, 21(25):11856~11862.
- [46] Shi H C, Shi D A, Wang X Y, Yin L G, Yin J H, Mai Y W. *Polymer*, 2010, 51(21):4958~4968.
- [47] Wang Y Q, Wang T, Su Y L, Peng F B, Wu H, Jiang Z Y. *J Membr Sci*, 2006, 270(1-2):108~114.
- [48] Wang T, Wang Y Q, Su Y L, Jiang Z Y. *Colloids Surfaces B*, 2005, 46(4):233~239.
- [49] Sun Q, Su Y L, Ma X L, Wang Y Q, Jiang Z Y. *J Membr Sci*, 2006, 285(1-2):299~305.
- [50] Yi Z, Zhu L P, Xu Y Y, Gong X N, Zhu B K. *J Membr Sci*, 2011, 385(1-2):57~66.
- [51] Zhao Y F, Zhu L P, Yi Z, Zhu B K, Xu Y Y. *J Membr Sci*, 2013, 440:40~47.
- [52] Wang L J, Su Y L, Zheng L L, Chen W J, Jiang Z Y. *J Membr Sci*, 2009, 340(1):164~170.
- [53] Shi Q, Su Y L, Zhao W, Li C, Hu Y H, Jiang Z Y, Zhu S P. *J Membr Sci*, 2008, 319(1-2):271~278.
- [54] Yi Z, Zhu L P, Cheng L, Zhu B K, Xu Y Y. *Polymer*, 2012, 53(2):350~358.
- [55] Zhang Q F, Zhang S B, Dai L, Chen X S. *J Membr Sci*, 2010, 349(1-2):217~224.
- [56] Liu Y, Zhang S L, Wang G B. *Desalination*, 2013, 316:127~136.
- [57] Raschke T M. *Curr Opin Sture Biol*, 2006, 16(2):152~159.

Anti-pollution Mechanism and Research Progress of the Modified Polymer Separation Membrane with Zwitterionic Group

MA Chao, LIU Yang, GU Ji-you*

(*Materials Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China*)

Abstract: The research on the antifouling mechanism has a guiding significance to the design and synthesis of the antifouling membrane materials. Zwitterionic polymer, as a new type of antifouling membrane materials, has been paid extensive attention. In this paper, the formation of membrane fouling and its influencing factors were thoroughly studied, and the antifouling mechanism and characteristics of the modified polymer separation membrane with zwitterionic group were expounded in detail. Meanwhile, the research progress of this type of separation membrane in recent years was also summarized according to various modification methods. Furthermore, the research of membrane antifouling mechanism and the further development of zwitterionic polymer separation membrane were predicted.

Key words: Zwitterionic; Separation membrane; Membrane fouling; Mechanism; Modification