

两性离子聚合物在反渗透膜制备中的应用研究

黄万抚¹ 李睿涵² 黄李金鸿² 李 柳²

(1.江西理工大学研究生院,赣州 341000;2.江西理工大学建筑与测绘工程学院,赣州 341000)

摘 要 膜生物污染问题一直是限制反渗透分离技术广泛应用的主要原因之一,抗生物污染性反渗透膜的制备成为膜领域的研究重点。两性离子聚合物由于独特的抗蛋白质吸附性能及较好的生物相容性,而成为抗蛋白质吸附反渗透膜的理想材料之一。就两性离子聚合物的抗蛋白质吸附机理及其在反渗透膜领域的应用进行了深入分析,阐述了两性离子聚合物直接引入反渗透表面,以及与纳米粒子联用引入反渗透膜表面两种手段的研究进展,并分析了两性离子聚合物在反渗透膜领域应用的优势与不足。

关键词 反渗透,膜污染,两性离子聚合物,抗生物污染膜

中图分类号 TQ021

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0007-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.002

Application research of zwitterionic polymer in preparation of reverse osmosis membrane

Huang Wanfu¹ Li Ruihan² Huang Lijinhong² Li Liu²

(1.Graduate School,Jiangxi University of Science and Technology,Ganzhou 341000;
2.School of Architectural and Surveying & Mapping Engineering,Jiangxi University of
Science and Technology,Ganzhou 341000)

Abstract Membrane fouling has been one of the main reasons for limiting the widely use of reverse osmosis separation technology.The preparation of antifouling reverse osmosis membrane has become the focus of research in the field of membranes.Zwitterionic polymers are one of the ideal materials for anti-fouling films due to their unique anti-protein adsorption properties and good biocompatibility.The anti-protein adsorption mechanism of zwitterionic polymer and its application in the field of reverse osmosis membranes were deeply analyzed.The introduction of zwitterionic polymers directly into the reverse osmosis surface and the introduction of reverse osmosis membranes with nanoparticles were introduced.The advantages and disadvantages of the use of zwitterionic polymers in the field of reverse osmosis membranes were analyzed.

Key words reverse osmosis,membrane fouling,zwitterionic polymer,anti-biofouling film

淡水资源短缺,飞速的工业、农业发展造成的水污染,及大规模海水淡化等已成为水处理技术面临的严峻挑战^[1]。为了满足不断增加的淡水需求,需要寻求更加高效高质的水处理工艺。膜分离技术作为生产高质量水最有前景的处理技术之一,引起人们的广泛关注。其中反渗透膜由于表面近乎无孔的独特结构在海水淡化、废水处理、饮用水生产中广泛使用。据报道,反渗透是目前海水淡化最节能的技术,其能源成本远低于其他处理技术,能源消耗大约

在 1.8 kWh/m³^[2-7]。反渗透膜拥有较高的水通量和盐截留率,同时操作简易、占地面积小,成本方面也优于一般的水处理工艺。但在长期的使用过程中,反渗透膜极易受到各种污染的威胁,其中主要以生物污染为主。因而,如何防治反渗透膜生物污染成为研究重点。通过长期膜污染研究发现,对于微生物在膜表面的吸附,前期以胞外聚合物(EPS)在膜表面的沉积为主,而 EPS 的主要成分为蛋白质。因此,提高反渗透表面的抗蛋白质污染,能有效地阻止

收稿日期:2020-01-02;修回日期:2021-03-03

基金项目:国家自然科学基金项目(41662004)

作者简介:黄万抚(1962-),男,博士后,教授,博导,从事膜分离、矿物加工和废水处理技术研究,E-mail:sim2008@sina.com。

微生物在膜表面的吸附^[8]。

聚乙二醇(PEG)由于具有较好的亲水性,而成为最有利的抗蛋白质及抗菌材料被广泛使用。但 PEG 自身易被氧化,无法长期保持较好的抗污染性能,因此人们开始寻求新的抗污染材料。两性离子聚合物因结构中阴、阳离子位于同一侧链上,整体呈电中性^[9],具有良好的生物相容性、抗生物污染性和化学稳定性,并且相对于其他抗污涂层,两性离子聚合物的毒性较低。因此,两性离子成为生物医学领域最有潜力的抗菌材料之一^[10-11]。

1 两性离子聚合物在反渗透膜中的应用

1.1 直接引入反渗透膜

将两性离子聚合物直接引入膜表面的方法较多,其中用于反渗透膜主要有表面引发的原子转移自由基聚合(ATRP)^[12]、等离子体诱导界面聚合^[13]、化学气相沉积(CVD)^[14]、点击化学^[15]、简单涂覆^[16]和紫外线辐射(UV)^[17]等。

除了上述手段之外,目前关于两性离子接枝于反渗透膜表面最常用的方法之一是原子转移自由基聚合法(si-ATRP)。该方法是一项可控的操作方法,可将聚合物或低聚物链以共价键结合到膜表面,并且能控制聚合反应以实现特定的链长及复杂的分子结构,如具有高密度和低分子量的聚合链^[12]。Hirsch 等^[13]通过等离子体活化、等离子体溴化处理反渗透膜,使反渗透膜表面产生活性官能团以进一步改性,随后利用 si-ATRP 在膜表面引入两性离子聚合物链。对膜性能评估发现,改性膜的抗菌体吸附性能增强,生物膜覆盖率平均降低了 12.6%~51.4%。另外,相对于未涂覆的膜显著增加了渗透通量,而膜的截留率没有较大程度的下降。Yang 等^[18]同样通过 si-ATRP 引入溴化官能团,将两性离子聚[(2-甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基[3-磺丙基]氢氧化铵(pMEDSAH)以共价键的形式接枝在膜表面上,相对于原膜,改性膜的水通量及盐截留率并未产生太大改变,但亲水性得到提升,并且拥有较好的抗菌体吸附性能。

si-ATRP 是将两性离子直接引入反渗透膜表面最有效的方法之一,关于 si-ATRP 相关研究近年来层出不穷,但不能否认其依然存在着不足。首先,活性官能团的引入在一定程度上破坏了反渗透膜原有的致密性,造成一定的盐截留率下降,非致密性膜在长期使用过程中存在潜在风险。其次,通过 si-

ATRP 方式产生的改性涂层并不稳定,在长期的运行过程中不能一直保持优异的抗吸附性能,且大多 si-ATRP 改性条件复杂苛刻,很难做到大规模工业运用,使改性膜只能停留在实验室阶段。所以,如何使用更简便的方法将两性离子引入改性膜的同时,保持膜长久的抗污染性能,是两性离子在反渗透膜领域运用中所面临的最大挑战。

聚多巴胺是一种具有超强粘附性能的亲水性物质,它是由多巴胺在有氧条件下自聚而成,几乎能粘附于任何固体表面并迅速成膜。且聚多巴胺表面具有丰富的功能基团,在碱性条件下能与氨基、巯基、亚氨基等发生迈克尔加成反应^[19]。聚多巴胺优异的性能为两性离子在不破坏活性层的情况下简便快速的引入反渗透膜表面提供了一种新思路。Karkhaneechi 等^[20]以聚多巴胺为前体层,在碱性条件下与带有氨基的混合型两性离子(MPC-co-AEMA)发生迈克尔加成反应,赋予反渗透膜更持久的抗污染能力。结果显示,膜表面的亲水性虽然没有显著变化,但抗菌性有明显提升,且在高浓度的 NaCl 水溶液中过滤一个月后,膜表面的两性离子依然稳定存在。Ye 等^[21]将聚多巴胺涂覆于反渗透膜表面,引入具有强水合能力的两性离子聚合物和具有杀菌能力的季铵盐(QAS)聚合物,合成了一种新的双功能嵌段共聚物大分子结构,使反渗透膜同时具有抗吸附性能及杀菌性。且研究发现,改性膜具有和原膜相同的水通量和盐截留率,同时改性膜还拥有优秀的抗吸附性能及细菌灭活性。

关于聚多巴胺作为功能层将两性离子引入膜表面的研究目前还较少,主要因为新型两性离子聚合物的合成困难,而对于已有的两性离子大多需要额外引入活性官能团才能与聚多巴胺形成共价键。一般而言,活性官能团引入两性离子聚合物上的手段复杂,且条件苛刻,合成较为困难。另外,双重改性层的涂覆不可避免会造成反渗透膜原有通量的下降。因此,对于新型两性离子的研究重点依旧集中在如何使合成手段更加简易低廉。同时,摒弃一般的聚酰胺反渗透膜,研究出具有更多活性官能团的新型反渗透膜,在不破坏活性层致密性的前提下,使两性离子聚合物能够更加稳定地结合在反渗透膜上,也是未来的一个研究方向。

除了将两性离子聚合物引入活性层形成共价键以外,研究者还尝试在界面聚合的过程中引入两性离子,合成新型改性膜。Ma 等^[22]将两性离子二胺

单体 *N*-氨基乙基哌嗪丙磺酸盐(AEPPS)加入到间苯二胺(MPD)水溶液中,通过界面聚合制备两性离子聚合物膜复合膜(TFCMZ)。通过过滤实验发现,将 AEPPS 引入膜后改性膜表面亲水性和防污性能得到极大提高,且长期稳定运行,水通量得到较大提高的同时盐截留率保持原膜水平。该实验也给两性离子的引入提供新思路,未来的研究方向还可以从有机相及支撑层入手,探索两性离子在制膜过程中的引入手段,以及合成后新型膜的稳定性和过滤机理,为两性离子在反渗透膜领域提供更广阔的应用空间。

1.2 与纳米粒联用

功能化纳米材料由于具有优异的物理化学性能及对蛋白质吸附较高的抗性,成为医药等领域抗污染材料的研究热点。近年来,研究者发现将功能化纳米材料引入反渗透膜内,同样能对膜进一步优化。氧化石墨烯(GO)是一种具有较高比表面积的二维纳米材料,它是一种理想的水处理膜添加材料。研究发现,GO 能够改善聚合物基质的分散性和混溶性,在开发新型膜应用中具有良好的前景^[23]。研究者通过将 GO 引入聚酰胺活性层中,发现 GO 能够提高反渗透膜的抗污染能力及水通量,同时还能使膜具有较高的化学稳定性^[24]。近年来,研究者通过在 GO 纳米片上接枝聚合物链,发现聚合物链可有效地保护纳米片免受非特异性作用干扰,改善 GO 的分散性同时还能在 GO 表面引入特定官能团^[25]。两性离子由于具有优异的生物相容性和抗蛋白质吸附性能,成为 GO 官能化的理想材料。Mahdavi 等^[26]将两性聚合物(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基二甲基-(3-磺丙基)氢氧化铵(PMSA)接枝于 GO 上,生成 PMSA-g-GO;然后将 PMSA-g-GO 分散于水相中,通过界面聚合制作新型功能化氧化石墨烯(ZGO/TFN)改性膜^[20],在盐截留率略有提高的同时,新型改性膜的水通量相比于原膜提高了 73%左右,并且具有较好的抗污染能力。

大多数研究证明,影响反渗透膜抗污染性能的主要因素有表面亲水性、表面电荷、表面粗糙度及膜的化学性质等^[27]。两性离子由于本身独特的结构而成为一种较好的改性材料,将其引入反渗透膜表面能一定程度上改变膜表面电性和表面亲水性。大多数纳米粒子,如纳米银、TiO₂、SiO₂ 等都具有较好的分散性、化学稳定性和一定的杀菌性,而作为理想的添加剂在膜合成领域广泛使用^[28-30]。近年来,研

究者发现由于两性离子优异的生物相容性和抗蛋白质吸附性能,将其与纳米材料联用,也能进一步提高膜的抗污染能力。Karkhanечи 等^[31]通过聚电解质(PEM)多层表面沉积引入纳米银和两性离子,膜污染过滤实验发现,改性膜具有较强的杀菌性及抗粘附性。嵌入 PEM 中的银纳米粒子能够释放银离子对微生物进行灭活,并且由于表面的高亲水性,膜表面显示出高的抗粘附性。Liu 等^[32]通过 si-ATRP 将两性离子聚(磺基甜菜碱甲基丙烯酸酯)(PSBMA)接枝到膜表面,随后通过原位合成在改性膜表面引入纳米银粒子得到 PSBMA-Ag 反渗透膜。

由于两性离子聚合物引入反渗透膜领域的研究起步较晚,目前对于两性离子与纳米颗粒联用合成综合性抗污染反渗透膜的研究较少。今后,可以从综合性反渗透膜入手,探索两性离子与纳米粒子之间的相互作用机理,结合两性离子优异的抗蛋白质吸附性能与纳米粒子的抗菌性,将其应用于反渗透膜的制备中。同时,可以尝试将两性离子与纳米粒子以不同的方式引入反渗透膜,如引入反渗透膜的支撑层或界面聚合过程中的有机相/水相中。深入研究改性膜的抗污染机理,为改性膜长久稳定的抗污染性,以及两性离子在反渗透膜中的运用提供牢固的理论基础,也能为未来新型反渗透膜的合成提供新的方向。

2 结语与展望

从现阶段的研究来看,两性离子聚合物引入能使反渗透膜具有较好的抗污染能力,是一种具有较好潜力的抗污染材料。但两性离子聚合物在反渗透膜领域的应用起步较晚,关于这方面还存在一定的缺陷:

(1)两性离子聚合物的合成困难,价格昂贵,很难实现大规模工业化应用。

(2)目前所使用的商业反渗透膜无法通过简单的反应将两性离子聚合物直接引入膜表面,改性条件大多苛刻繁杂,仅适用于实验室。

(3)两性离子聚合物与反渗透膜之间的作用机理研究较少,改性膜的抗污染性能无法长期稳定存在。而且微生物容易对改性膜产生抗性,导致改性膜丧失抗吸附能力。所以两性离子聚合物与杀菌性物质的联用,对于反渗透膜将是一种具有前景的改性方法。

(4)目前大多数抗污染研究使用的依旧是模拟

废水,针对的情况较为单一。实际废水所含污染物复杂多变,还无法预测其他污染物存在的情况下是否会和微生物产生协同作用,而使两性离子聚合物的抗污染性出现变化。所以,未来的研究方向应考虑两性离子聚合物改性反渗透膜在实际废水处理中的应用,从而增强改性膜的实用性。

参考文献

- [1] Yao M, Yan D, Kabat P, et al. Analysing monthly sectorial water use and its influence on salt intrusion induced water shortage in urbanized deltas[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2016, 26: 255-263.
- [2] 黄万抚,严思明,丁声强.膜分离技术在印染废水中的应用及发展趋势[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 03(2): 41-45.
- [3] 黄万抚,刘玉娇,李新冬,等.膜分离技术用于废水中金属的分离和回收[J]. *工业水处理*, 2016, 36(7): 5-10.
- [4] 黄万抚,徐洁.反渗透法处理矿山含重金属离子废水的试验研究[J]. *矿业工程*, 2005, 3(4): 36-37.
- [5] 黄万抚,严思明,李新冬.膜技术在含油乳化废水处理中的应用及发展趋势[J]. *工业安全与环保*, 2013, 39(10): 23-25.
- [6] Ochando-Pulido J M, Victor-Ortega MD, Martínez-Ferez A. On the cleaning procedure of a hydrophilic reverse osmosis membrane fouled by secondary-treated olive mill wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260(260): 142-151.
- [7] Xu G R, Wang J N, Li C J. Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations[J]. *Desalination*, 2013, 328(11): 83-100.
- [8] Alamoudi A S. Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: a review[J]. *Desalination*, 2010, 259(1): 1-10.
- [9] Matin A, Khan Z, Zaidi S M J, et al. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention[J]. *Desalination*, 2011, 281: 1-16.
- [10] Lowe A B, McCormick C L. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(11): 4177-4189.
- [11] Shan W, Zhu X, Tao W, et al. Enhanced oral delivery of protein drugs using zwitterion-functionalized nanoparticles to overcome both the diffusion and absorption barriers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 25444-25453.
- [12] Dadashi-Silab S, Atilla Tasdelen M, Yagci Y. Photoinitiated atom transfer radical polymerization: current status and future perspectives[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2015, 52(20): 2878-2888.
- [13] Hirsch U, Ruehl M, Teuscher N, et al. Antifouling coatings via plasma polymerization and atom transfer radical polymerization on thin film composite membranes for reverse osmosis [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 207-216.
- [14] Ahmed E A, Mahmoud M E, Mahmoud A, et al. Modification of reverse osmosis membranes with zwitterionic polymer to reduce biofouling[J]. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2015, 15(5): 999-1010.
- [15] Chen S, Li L, Zhao C, et al. Surface hydration: principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials[J]. *Polymer*, 2010, 51(23): 5283-5293.
- [16] Miguel L T, Maria B, Maria P, et al. Assessing biofouling resistance of a polyamide reverse osmosis membrane surface-modified with a zwitterionic polymer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 490-498.
- [17] Matyjaszewski K, Krzyszto F. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4015-4039.
- [18] Yang Z, Saeki D, Matsuyama H. Zwitterionic polymer modification of polyamide reverse-osmosis membranes via surface amination and atom transfer radical polymerization for anti-biofouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 332-339.
- [19] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [20] Karkhaneechi H, Razi F, Sawada I, et al. Improvement of anti-biofouling performance of a reverse osmosis membrane through biocide release and adhesion resistance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 105: 106-113.
- [21] Ye G, Lee J, Françoisperreault. controlled architecture of dual-functional block copolymer brushes on thin-film composite membranes for integrated defending and attacking strategies against biofouling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41): 23069.
- [22] Ma R, Ji Y L, Weng X D, et al. High-flux and fouling-resistant reverse osmosis membrane prepared with incorporating zwitterionic amine monomers via interfacial polymerization [J]. *Desalination*, 2016, 381: 100-110.
- [23] Mahdavi H, Rahimi A, Alam L A. Preparation, characterization and performance study of modified PVDF-based membranes containing palladium nanoparticle-modified graphene hierarchical nanostructures: as a new catalytic nanocomposite membrane[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74: 9: 1-21.
- [24] Khaled A M, Bilal M, Ali M, et al. Functional graphene nanosheets: the next generation membranes for water desalination[J]. *Desalination*, 2015, 356: 208-225.
- [25] Layek R K, Nandi A K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene [J]. *Polymer*, 2013, 54(19): 5087-5103.
- [26] Mahdavi H, Rahimi A. Zwitterion functionalized graphene oxide/polyamide thin film nanocomposite membrane: towards improved anti-fouling performance for reverse osmosis[J]. *Desalination*, 2018, 433: 94-107.