

抗污染高分子分离膜研究进展

侯淑华^{a*} 王雪^a 董雪^b 钟克利^a 边延江^a 汤立军^a

(^a渤海大学化学化工学院 辽宁 锦州 121013; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 高分子分离膜已广泛应用于水处理、食品、生物医药等领域。然而,常用的膜材料如聚醚砜(PES)、聚砜(Pf)、聚偏氟乙烯(PVDF)等容易吸附蛋白质和微生物形成膜污染,进而影响膜的性能和使用寿命。膜污染尤其是膜的生物污染成为限制膜广泛应用的主要瓶颈之一。本文从亲水改性、抗菌改性及亲水抗菌双功能改性三方面综述了控制膜污染的研究进展和现状,并对其未来发展方向进行了展望。

关键词 分离膜;表面改性;抗菌;抗污染

中图分类号:O634

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)05-0502-10

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.05.160487

膜分离技术具有高效、操作方便、不污染环境、低能耗等突出优点,已广泛应用于水资源、环境、食品及生物医药等领域^[1]。膜材料总体可分为两类,即高分子膜材料和无机膜材料,其中应用最广泛的为高分子膜材料。高分子聚合物膜材料的优点包括耐热性好、抗化学腐蚀、机械性能优异和较好的成膜性等。然而,在实际的应用中,产生的膜污染会降低膜的过滤性能,而且由于膜的清洗和更换,提高了膜技术的应用成本,极大地限制了膜在各领域中的应用。因此,膜污染是目前迫切需要解决的问题。

膜污染主要包括沉淀污染、吸附污染、生物污染3种污染。沉淀污染可以通过清洗方法除去,而抑制生物污染是控制膜污染的关键。分离膜材料表面生物污染主要包括3个步骤:1)细菌吸附到分离膜表面并发生黏附;2)黏附的细菌开始生长、繁殖并分泌胞外聚合物;3)菌落扩大、胞外聚合物相互粘连在膜材料表面形成一层生物膜(biofilm)(图1)^[2]。目前,制备高分子分离膜的材料如聚砜、聚偏氟乙烯等具有很强的疏水性。疏水性的表面容易与水中的微生物、胶体粒子或溶质大分子发生疏水相互作用及范德华作用力,导致其在膜表面或膜孔内吸附、沉积,造成膜孔径变小或堵塞,形成膜污染。对工业用膜分离过程而言,膜分离效率会急剧下降,清洗次数增加,运行成本提高;对生物医药材料而言,生物膜的形成会引起感染甚至危及生命。

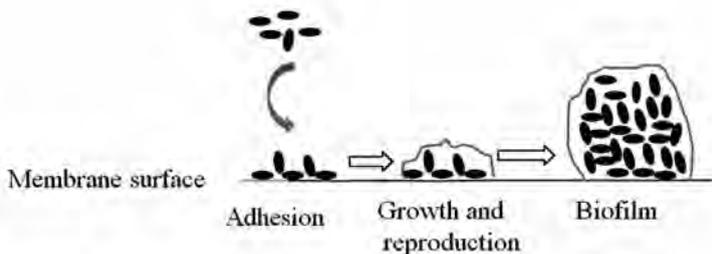


图1 膜表面生物膜形成过程示意图^[2]

Fig.1 Schematic process of biofilm formation on membrane surfaces^[2]

针对膜污染,学术界目前的研究主要集中在3个方面:1)对聚合物膜进行亲水化改性以提高其抗粘附性能,进而提高其抗污染性;2)采用抗菌化试剂杀死吸附在膜表面的细菌,防止生物膜的形成;3)兼具亲水和抗菌双功能改性,同时提高其抗粘附性和抗菌性能,更有效抑制生物膜的形成。

1 亲水化改性

通过膜材料的亲水化改性能够在膜材料表面形成水合层,降低对细菌及胞外聚合物(EPS)吸附,延缓生物膜的形成。膜材料表面聚乙二醇(PEG)化^[3-4]和离子化^[5-7]是目前膜材料亲水改性的两种主要方法。目前,膜表面亲水改性采用手段主要包括表面涂覆改性、表面接枝、本体改性和共混改性。

1.1 表面涂敷改性

表面涂覆改性是通过浸涂、喷涂或旋涂方式将改性剂涂覆于膜表面,得到改性的聚合物膜。表面活性剂和两性共聚物等常用作涂覆改性剂。Ruan等^[8]发现在聚偏氟乙烯膜(PVDF)表面涂覆PEG化聚苯乙烯(PS-*b*-PEGMA),其亲水性显著提高,有效降低了蛋白质和细菌的吸附。Grunlan等^[9]发现在涂覆PEO-硅烷两性共聚物后能够有效降低细菌的粘附。Chang等^[10]发现在PVDF表面涂覆含有疏水性和亲水性两性离子聚合物,其在膜表面自组装,疏水性部分锚定PVDF膜表面,亲水部分伸向膜外表面,达到改性目的,有效的降低了蛋白和细菌的粘附,提高了膜的抗污染性能。表面涂覆法具有操作简单,初期效果好的特点,但是表面涂覆也存在较大的缺点,由于涂覆层和膜表面相互作用较弱,使其容易从膜表面脱落,导致其性能在使用和清洗过程中逐渐减弱甚至消失。

1.2 表面接枝

表面接枝是目前文献报道较多的聚合物膜改性方法^[11-16]。在聚合物膜的表面接枝改性中,首先,利用表面化学处理(如臭氧处理)、等离子体处理、 γ 射线辐射、紫外(UV)辐射、电晕放电处理、高能电子束等手段在聚合物膜表面产生极性基团或自由基等反应活性点,然后,在该活性位点上接枝,形成功能性高分子接枝层。赵长生等^[17]通过表面原子转移自由基聚合(Surface-initiated atom transfer radical polymerization, SI-ATRP)将亲水性聚乙烯吡咯烷酮(PVP)接枝至聚醚砜膜(PES)表面,增强了聚醚砜膜的亲水性,降低了蛋白质的吸附量,同时增加了血液相容性(如图2)。

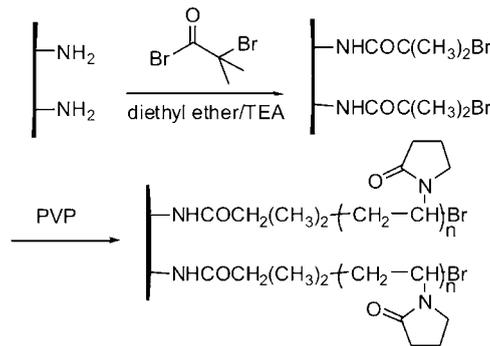


图2 PES膜表面 ATRP 反应^[17]

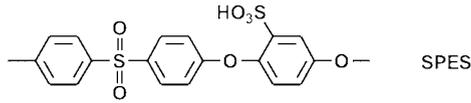
Fig.2 PES Surface ATRP reaction of PES membranes^[17]

表面接枝法适用的单体种类比较广,接枝层通过共价键与表面结合,改性效果相对比较稳定。但是,表面接枝通常需要比较复杂和比较苛刻的表面处理过程,如等离子体处理、 γ 射线辐射、UV辐射、电晕放电处理、高能电子束等。这些处理过程需要的设备复杂,成本较高,且不容易被控制,易破坏膜的本体结构,不满足连续化大规模工业生产的要求。

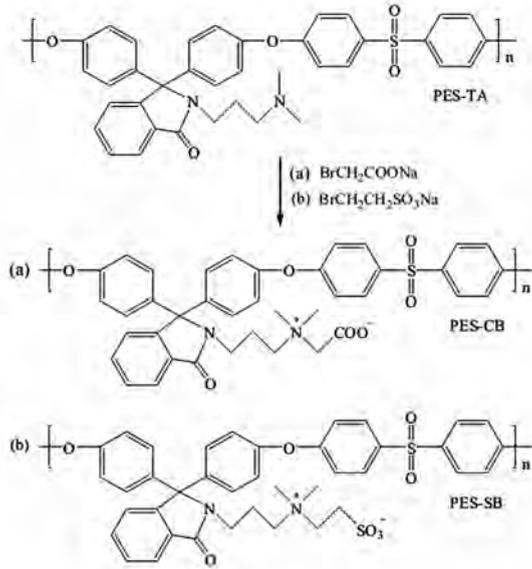
1.3 本体改性

磺化是目前最为广泛的聚芳醚砜本体改性方法之一,即,选择合适的磺化剂将磺酸基引入到聚醚砜中。磺化聚芳醚类聚合物兼具聚芳醚类聚合物高机械强度、高热稳定性、高尺寸温度性、高化学稳定性、耐生物降解等优点和磺化聚合物亲水性、荷电性的特点,在分离膜制备领域具有广阔的应用前景。研究人员采用不同的方法合成了多种结构的磺化聚醚砜酮(SPEEK)、磺化聚醚砜(SPES)等材料(图3)^[18-21]。

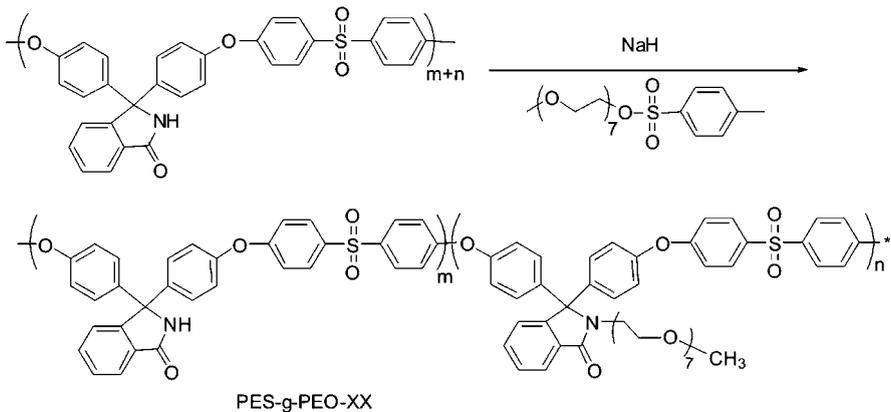
两性离子材料具有优良的抗污染性能。这主要是由于两性离子基团兼具亲水性、电中性,非氢键受体的特点,可以通过静电作用和氢键结合大量水分子,在其周围形成水合层,显示出较强的水合能力。

图 3 磺化聚醚砜结构^[19]Fig. 3 Structure of sulfonated polyethersulfone (SPES)^[19]

水合层可有效阻止蛋白质、细菌、血小板等有机物的粘附,提高其抗污染性能。我们课题组^[22]前期在侧链含叔氨酚酞型聚芳醚砜上合成了含羧基和磺酸基的两性离子聚合物(图 4)。这两类聚合物制备的不对称膜具有优良的抗污染性能,动态蛋白质过滤实验中,通过简单清洗水通量恢复率可达到 95% 以上。

图 4 含两性离子侧基的酚酞聚芳醚砜的合成^[22]Fig. 4 Synthesis of zwitterionic cardo poly(aryl ether sulfone)s^[22]

甲氧基聚乙二醇(PEO)具有良好的亲水性,已广泛应用于膜表面的亲水化改性。我们课题组^[23]前期在酚酞型聚芳醚砜聚合物上接枝了 PEO,合成了不同接枝率的两亲性聚合物 PES-g-PEO-XX(图 5),并制备了超滤膜,研究发现,随着接枝率的增加,膜表面蛋白质吸附量降低,表现出优异的抗污染能力。

图 5 含 PEO 侧基的酚酞聚芳醚砜的合成^[23]Fig. 5 Synthesis of PEO-grafted cardo poly(aryl ether sulfone)s^[23]

1.4 共混改性

共混改性是通过将亲水性聚合物与膜材料,如聚砜聚醚砜,共混后制备亲水改性聚合物膜。共混改

性是一种最简便、也是最常用的膜改性方法。共混改性在成膜的过程中可同时实现对膜的改性,无需复杂的设备和后处理过程,对膜的结构和机械性能不会造成太大的影响,满足实现工业化生产的要求。在聚芳醚酮共混研究中,通常在铸膜液中加入亲水性的添加剂(如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇、聚乙烯醇)^[24-25],通过相转化法制备成膜,通过共混改性可提高膜的亲水性和抗污染性能。Chang等^[26]将亲水性分子 PEO-PPO-PEO 与聚砜共混,通过蒸汽诱导相转化法(VIPS)和液体诱导相转化法(LIPS)制备不对称膜。在相转化过程中,亲水基团迁移至膜表面,抗污染性能得到了提高。亲水性添加剂虽然能够显著地提高膜表面亲水性,但由于其为水溶性聚合物,在保存和使用过程中,会逐渐流失,降低了改性效果。

随着高分子合成技术的发展,大量的两亲性聚合物已经被合成出来。以两亲性聚合物为共混改性剂,在相转化成膜过程中,亲水链段自发向膜表面富集,而疏水部分与膜主体材料相互作用,将亲水链段“锚定”在膜和膜孔表面,得到比较稳定的改性效果^[27-32]。徐又一教授课题组^[33-35]通过多种方法,如自由基聚合、酯化反应、ATRP、可逆甲醇-断裂链转移自由基聚合(RAFT)等,设计合成了一系列具有不同分子结构(包括接枝、嵌段、超支化)和链形态(包括梳状、哑铃状)的两亲性聚合物,并将其应用于 PVDF、聚氯乙烯(PVC)、聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)等膜材料的改性研究。研究表明,两亲性聚合物作为共混添加剂可显著提高膜的亲水性和抗污染性,提高了膜生物相容性等性能。天津大学姜忠义教授课题组^[36-37]也对超滤膜的共混改性进行了大量研究工作。选用含磷脂酰胆碱的大豆卵磷脂(SPC)、甲基丙烯酸酯氧基磷酸胆碱/甲基丙烯酸丁酯共聚物(MPC-BMA)等两性离子的两亲性共聚物与聚醚砜共混,得到具备较高抗污染性能的超滤膜。同时,也采用聚醚(Pluronic)系列嵌段聚合物改性超滤膜,研究表明 Pluronic 嵌段系列中 F127 对聚醚砜膜具有良好的改性效果和长期的稳定性^[38-39]。近年来,他们将表面能较低的聚二甲硅氧烷(PDMS)引入至亲水性聚合物中,合成了 F127-*b*-PDMS_n 聚合物,以此为改性剂与聚醚砜共混,制备了 PES 超滤膜^[40]。该研究表明,在相转化过程中,亲水部分自发向膜表面富集,与此同时,也带动低表面能段(PDMS)向表面迁移。由于低表面能的 PDMS 链段迁移至膜表面,使膜表面的表面能降低,与没有 PDMS 组分的膜相比较,抗污染效率显著提高。赵长生教授课题组^[41-42]也制备了大量的两亲聚合物,通过共混法改性聚醚砜。研究表明,两亲性共聚物的加入不仅提高了膜的亲水性、通量和抗污染性能,同时也有效抑制了血小板的粘附、增强了共混膜的血液相容性和生物相容性。如,制备的梳形两亲聚合物 PVP-*b*-P(AE-*g*-PMMA)-*b*-PVP 显著提高了膜的血液相容性、延长了凝血时间^[43]。

综合上述改性方法可知,通过共混两亲性共聚物改性聚砜类分离膜具有很多优点:共混成膜过程中,亲水链自发向膜表面和膜孔表面富集,在实现膜表面亲水改性的同时,也实现了膜孔表面的亲水改性;疏水组分与膜主体材料缠绕,有效固定亲水链与膜表面,改性效果持久稳定;膜共混改性过程中仅仅加入少量的两亲性聚合物,不需要复杂的前处理过程,对膜的化学稳定性、热稳定性及机械性能影响较小,满足适合工业化生产的要求。从机理上讲,两亲性聚合物由于与膜主体材料具有相似的主链结构使其具有良好的相容性,所以可以实现对膜材料的共混改性。

2 抗菌改性

膜的亲水化改性能有效降低膜对蛋白质及细菌的吸附,但是不能杀死最初在膜表面吸附的少量细菌,随着时间延长吸附的细菌仍然可以在膜表面生长繁殖。目前,膜材料表面抗菌化主要包括金属及氧化金属纳米粒子(如,纳米 Ag、TiO₂、铜,等)^[44-45]、聚阳离子^[46]、N-X(X 为卤素)^[47]等。

2.1 金属及氧化金属纳米离子

银离子的广谱杀菌性已广为人知,已被广泛应用于各种材料内部或表层作为杀菌剂^[44,48-50]。它的杀菌机理可能是银与细菌胞内酶发生强烈相互作用导致酶失活。然而,银离子的释放速度往往过快且不易调控,在材料表面原位生成纳米银离子可以克服银离子释放过快的缺点,同时纳米粒子的高比表面积能进一步提高银的抗菌活性。胡云霞课题组^[51]在反渗透膜表面利用多巴胺和硝酸银反应原位生成银纳米粒子,抗菌膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别达到 95.6% 和 99.99%。其它纳米离

子,如,纳米 TiO_2 ^[52]、纳米 ZnO ^[53]、纳米 CuO ^[54]等,也用来制备抗菌膜,表现出良好的抗菌性能。

2.2 聚阳离子

聚阳离子由于展现出高效的抗菌活性而受到广泛关注^[55-56]。聚阳离子具有较高的正电荷密度,与含有负电性的细胞膜具有强的静电相互作用,从而破坏细胞膜杀死细菌。Klibanov 课题组^[57]首先开展了通过共价固定聚阳离子以构建抗菌表面的研究。研究发现,所制备的聚阳离子表面无论对经空气传播还是水传播的革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌具有高效杀菌作用,甚至对具有多重耐药性的致病菌也具有很强的杀菌活性。徐志康课题组^[58]利用紫外诱导接枝和季铵化或季铵化交联反应,为聚丙烯微孔膜构建了聚阳离子抗菌表面,抗菌膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 100% (图 6)。

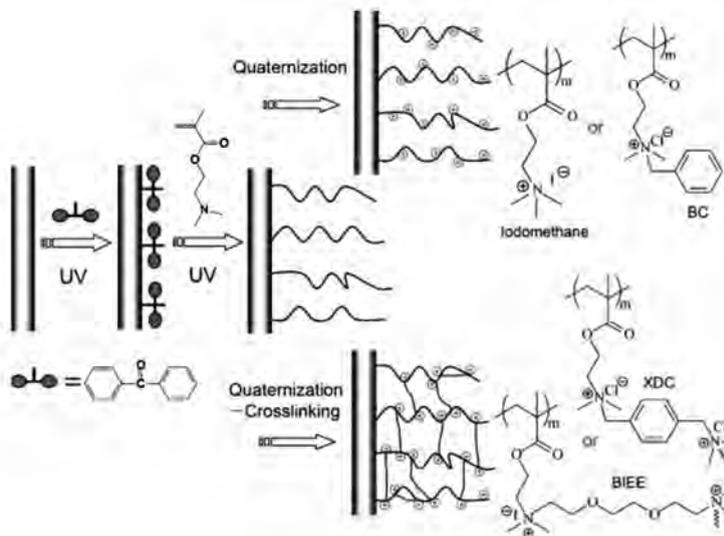


图 6 膜表面的紫外接枝聚(甲基丙烯酸二甲氨基乙酯)与交联/季铵化^[58]

Fig. 6 Scheme for the UV-induced graft polymerization of DMAEMA and subsequent quaternization or quaternization and crosslinking of PDMAEMA with various reagents^[58]

2.3 含 N—Cl 杀菌剂

纳米银在使用过程中释放速度往往过快且不易调控,导致抗菌活性在短时间内丧失殆尽^[59]。聚阳离子能够破坏细胞膜杀死细菌抑制其生长,但长期使用易造成耐药性。含 N—Cl 键的抑菌剂具有广谱杀菌性,对革兰氏阳性和革兰氏阴性菌具有明显的抑制效果;其在空气中或者水中能够稳定存在;含 N—Cl 的抗菌剂通过含有氨基 ($\text{RR}'\text{-NH}$)、酰胺 (-C(O)-NH-R)、和酰亚胺 (-C(O)-NH-C(O)-R) 官能团的化合物浸泡到次氯酸钠溶液中即可获得。具有操作简单、条件温和、成本低的优点;通过重新浸泡在次氯酸钠溶液可再生^[47]。

含 N—Cl 键的光谱杀菌剂已广泛应用于棉花、环糊精、壳聚糖等材料

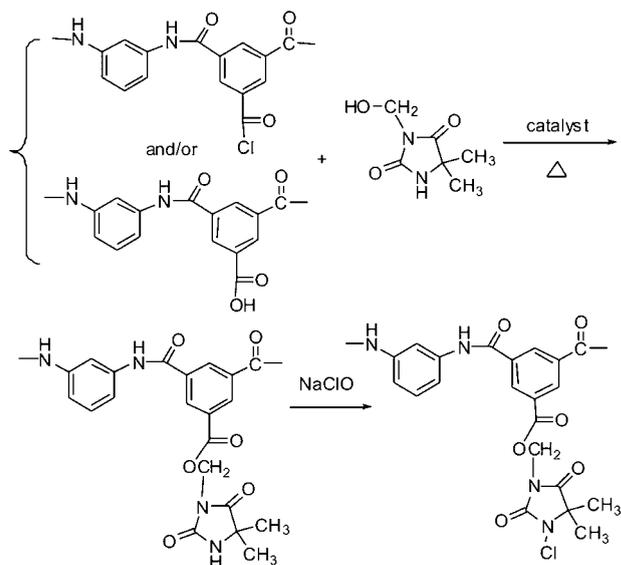


图 7 芳香聚酰胺反渗透膜表面接枝 MDMH^[63]

Fig. 7 Grafting reactions of MDMH onto the linear portion of aromatic polyamide in TFC RO membrane surface^[63]

表面,表现出优异的抗菌性能^[60-62]。天津大学王志教授^[63]在反渗透膜表面接枝了含酰胺键的二甲基海因(MDMH),氯化后所得的反渗透膜在1 h内全部杀死革兰氏阳性(枯草芽孢杆菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌)。接枝后反渗透膜抗污染性能显著提高(图7)。

3 抗菌抗黏附改性

亲水改性能够有效降低蛋白质及细菌等的粘附,但是其本身不具有杀菌性,随着使用时间的延长,粘附在膜表面的细菌仍然可生长繁殖形成生物膜。含有抗菌剂的膜能够有效杀死细菌,但是杀死的细菌胞内蛋白质会流出,这些蛋白质易吸附至膜分离材料表面,随时间延长,膜分离材料由于吸附大量的胞内流出物而更容易形成生物膜造成污染^[64]。可见,单纯对膜的亲水性或抗菌性进行改性均不能很好地解决膜分离材料使用过程中所面临的微生物污染问题。

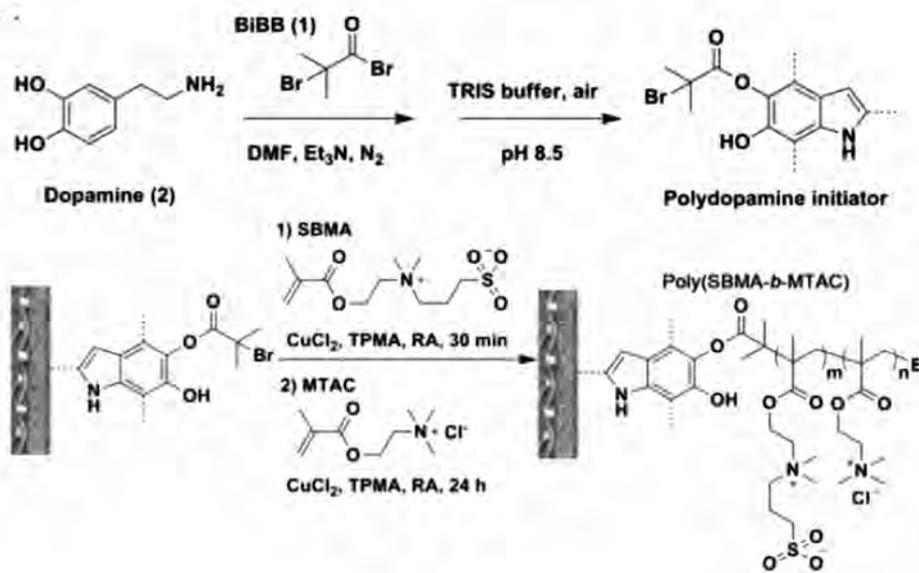


图8 反渗透膜表面构建抗污染双功能聚合物刷^[66]

Fig. 8 Illustration of the dual-functional block polymer brushes on a TFC membrane for an integrated antifouling strategy^[66]

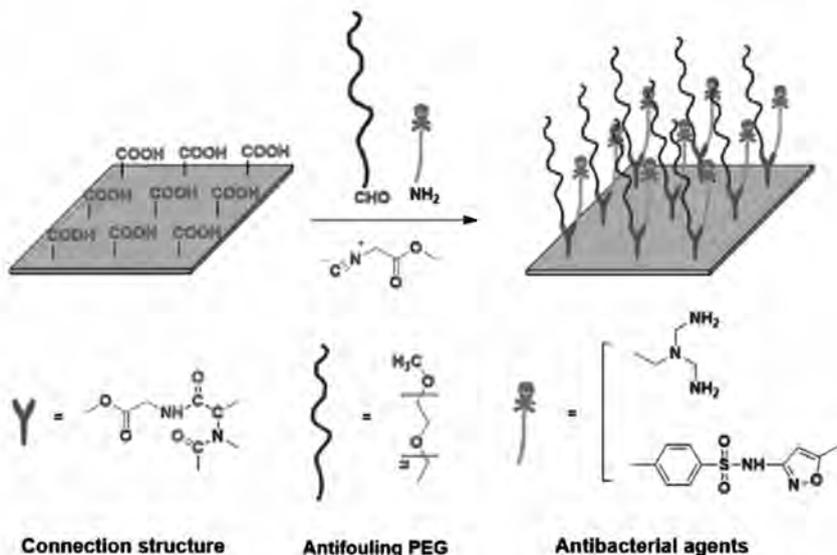


图9 抗污染抗菌反渗透膜的构建^[67]

Fig. 9 Fabrication of antifouling and antibacterial TFC RO membranes^[67]

Prince 等^[65]合成了含有羧基的两亲聚合物,与聚醚砜共混制备中空纤维膜,所得到的中空纤维膜在硝酸银溶液中原位生成纳米银离子,同时引入了亲水性基团 PEG,兼具抗菌和抗黏附性能,表现出优异的抗污染性能。Elimelech 教授^[66]通过多巴胺氧化将含有抗污染性能的两性离子和含季铵盐杀菌剂的聚合物刷接枝至反渗透膜表面,粘附于膜表面的大肠杆菌降低为原始膜的 28%,表现出良好的抗菌防污染性能(图 8)。Meng 等^[67]在反渗透膜表面同时引入了抗污染亲水基团 PEG 和抗菌基团,研究发现反渗透膜水通量恢复率在 90% 以上;4 h 内对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌率达到 90% 以上,表明了反渗透膜表面双功能改性能够更有效抑制膜污染(图 9)。浙江大学赵长生课题组^[68]通过自由基聚合反应在碳纳米管表面修饰了季铵盐聚合物刷和 PEG 聚合物刷,后将修饰的碳纳米管与聚醚砜共混制备了抗菌抗污染超滤膜,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌率分别达到 89.3% 和 82.1%,表现出优异的抗菌抗污染性能(图 10)。

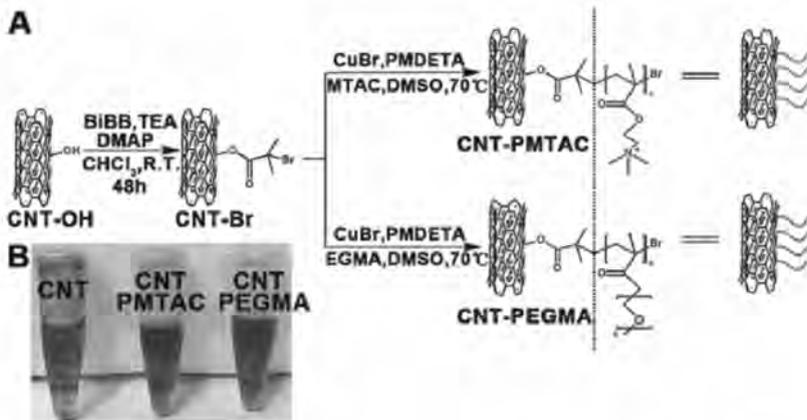


图 10 通过表面引发自由基聚合反应制备抗菌基团修饰或者 PEG 修饰的碳纳米管^[68]

Fig. 10 Synthesis of p-CNT containing antibacterial group or PEG group by surface initiated atom transfer radical polymerization^[68]

4 结论与展望

本文归纳了目前提高膜抗污染能力的方法,即亲水改性、抗菌改性及兼具亲水和抗菌双功能改性 3 种方法。虽然单独的亲水改性和抗菌改性能够降低膜污染,但是不能彻底地解决膜分离材料使用过程中所面临的微生物污染问题。兼具亲水改性和抗菌改性的分离膜在抑制膜生物污染方面具有很大潜力。但目前兼具亲水改性和抗菌改性双功能分离膜较少,限制其方法发展主要存在以下 3 个方面:1) 抗菌性能具有时效性,随着抗菌剂的释放,抗菌活性下降直至抗菌性丧失殆尽;2) 长期使用抗菌剂,易诱发微生物产生抗药性;3) 膜表面同时亲水改性和抗菌改性,增加了改性难度。因此,选择可再生抗菌剂、非特异性杀菌剂及简化亲水改性和抗菌改性步骤是未来提高膜抗污染能力的发展趋势。

参 考 文 献

- [1] Wen L, Tian Y, Jiang L. Bioinspired Super-Wettability from Fundamental Research to Practical Applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(11): 3387-3399.
- [2] Jennings M C, Ator L E, Paniak T J, et al. Biofilm-eradicating Properties of Quaternary Ammonium Amphiphiles: Simple Mimics of Antimicrobial Peptides[J]. *ChemBioChem*, 2014, **15**(15): 2211-2215.
- [3] Gol R M, Jewrajka S K. Facile *in situ* PEGylation of Polyamide Thin Film Composite Membranes for Improving Fouling Resistance[J]. *J Membr Sci*, 2014, **455**: 271-282.
- [4] Molina S, Carretero P, Teli S B, et al. Hydrophilic Porous Asymmetric Ultrafiltration Membranes of Aramid-g-PEO Copolymers[J]. *J Membr Sci*, 2014, **454**: 233-242.
- [5] Zhao Y F, Zhu L P, Yi Z, et al. Zwitterionic Hydrogel Thin Films as Antifouling Surface Layers of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Anchored via Reactive Copolymer Additive[J]. *J Membr Sci*, 2014, **470**: 148-158.
- [6] Zhang Q, Zhang S, Dai L, et al. Novel Zwitterionic Poly(arylene ether sulfone)s as Antifouling Membrane Material[J]. *J*

- Membr Sci*, 2010, **349**:217-224.
- [7] Bodkhe R B, Stafslie S J, Daniels J, *et al.* Zwitterionic Siloxane-Polyurethane Fouling-release Coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2015, **78**:369-380.
- [8] Chiag Y C, Chang Y, Chen W Y, *et al.* Biofouling Resistance of Ultrafiltration Membranes Controlled by Surface Self-assembled Coating with PEGylated Copolymers[J]. *Langmuir*, 2012, **28**(2):1399-1407.
- [9] Hawkins M L, Fay F, Rehel K, *et al.* Bacteria and Diatom Resistance of Silicones Modified with PEO-silane Amphiphiles [J]. *Biofouling*, 2014, **30**(2):247-258.
- [10] Zhu J, Guo N, Zhang Y, *et al.* Preparation and Characterization of Negatively Charged PES Nanofiltration Membrane by Blending with Halloysite Nanotubes Grafted with Poly(sodium 4-styrenesulfonate) via Surface-initiated ATRP[J]. *J Membr Sci*, 2014, **465**:91-99.
- [11] Ma J, Luan S, Song L, *et al.* Fabricating a Cycloolefin Polymer Immunoassay Platform with a Dual-function Polymer Brush via a Surface-initiated Photoiniferter-mediated Polymerization Strategy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(3):1971-1978.
- [12] Zhao J, Song L, Shi Q, *et al.* Antibacterial and Hemocompatibility Switchable Polypropylene Nonwoven Fabric Membrane Surface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, **5**(11):2660-2668.
- [13] Yuan S S, Zhao J, Luan S F, *et al.* Nuclease-functionalized Poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) Surface with Anti-Infection and Tissue Integration Bifunctions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, **6**(20):18078-18086.
- [14] Li X, Luan S, Shi H, *et al.* Improved Biocompatibility of Poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) Elastomer by a Surface Graft Polymerization of Hyaluronic Acid[J]. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2013, **102**:210-217.
- [15] Li X, Luan S, Yuan S, *et al.* Surface Functionalization of Styrenic Block Copolymer Elastomeric Biomaterials with Hyaluronic Acid via a "Grafting to" Strategy[J]. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2013, **112**:146-154.
- [16] Luan S, Zhao J, Yang H, *et al.* Surface Modification of Poly(styrene-*b*-(ethylene-*co*-butylene)-*b*-styrene) Elastomer via UV-induced Graft Polymerization of *N*-Vinyl Pyrrolidone[J]. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2012, **93**:127-34.
- [17] Xiang T, Yue W W, Wang R, *et al.* Surface Hydrophilic Modification of Polyethersulfone Membranes by Surface-initiated ATRP with Enhanced Blood Compatibility[J]. *Colloid Surf B: Biointerfaces*, 2013, **110**:15-21.
- [18] Noshay A, Robeson L. Sulfonated Polysulfone[J]. *J Appl Polym Sci*, 1976, **20**:1885-1903.
- [19] Genova-Dimitrova P, Baradie B, Foscallo D, *et al.* Ionomeric Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC): Sulfonated Polysulfone Associated with Phosphoantimonic Acid[J]. *J Membr Sci*, 2001, **185**:59-71.
- [20] Castellari C, Francesconi R, Comelli F. Diffusion of Quinidine Sulphate Through Polydimethylsiloxane Membranes Containing Silica Filler: II. Evaluation of the Permeability of Neutral Quinidine at Various pH Values and at 37 °C [J]. *J Membr Sci*, 1982, **11**:211-218.
- [21] Zhang Q, Zhang Q, Zhang S, *et al.* Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(aryl ether sulfone) Containing Pendant Quaternary Ammonium Groups for Proton Exchange Membranes[J]. *J Membr Sci*, 2010, **354**:23-31.
- [22] Zhang Q, Zhang S, Dai L, *et al.* Novel Zwitterionic Poly(arylene ether sulfone)s as Antifouling Membrane Material[J]. *J Membr Sci*, 2010, **349**:217-224.
- [23] Hou S, Zheng J, Zhang S, *et al.* Novel Amphiphilic PEO-grafted Cardo Poly(aryl ether sulfone) Copolymer: Synthesis, Characterization and Antifouling Performance[J]. *Polymer*, 2015, **77**:48-54.
- [24] Yuan H K, Wang Y M, Cheng L, *et al.* Improved Antifouling Property of Poly(ether sulfone) Ultrafiltration Membrane Through Blending with Poly(vinyl alcohol)[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, **53**(48):18549-57.
- [25] Mural P K S, Banerjee A, Rana M S, *et al.* Polyolefin Based Antibacterial Membranes Derived from PE/PEO Blends Compatibilized with Amine Terminated Graphene Oxide and Maleated PE[J]. *J Mater Chem A*, 2014, **2**(41):17635-17648.
- [26] Venault A, Chang Y, Wang D M, *et al.* PEGylation of Anti-Biofouling Polysulfone Membranes via Liquid- and Vapor-induced Phase Separation Processing[J]. *J Membr Sci*, 2012, **403**:404-47-57.
- [27] Sinha M K, Purkait M K. Preparation of Fouling Resistant PSF Flat Sheet UF Membrane Using Amphiphilic Polyurethane Macromolecules[J]. *Desalination*, 2015, **355**:155-68.
- [28] Kanagaraj P, Nagendran A, Rana D, *et al.* Separation of Macromolecular Proteins and Rejection of Toxic Heavy Metal Ions by PEI/cSMM Blend UF Membranes[J]. *Int J Biol Macromol*, 2015, **72**:223-229.
- [29] Yin Z H, Cheng C, Qin H, *et al.* Hemocompatible Polyethersulfone/Polyurethane Composite Membrane for High-performance Antifouling and Antithrombotic Dialyzer[J]. *J Biomed Mater Res Part B*, 2015, **103**:97-105.
- [30] Liu Y, Su Y, Zhao X, *et al.* Improved Antifouling Properties of Polyethersulfone Membrane by Blending the Amphiphilic Surface Modifier with Crosslinked Hydrophobic Segments[J]. *J Membr Sci*, 2015, **486**:195-206.
- [31] Mahdavi H, Shahalizade T. Preparation, Characterization and Performance Study of Cellulose Acetate Membranes Modified by Aliphatic Hyperbranched Polyester[J]. *J Membr Sci*, 2015, **473**:256-66.
- [32] Minehara H, Dan K, Ito Y, *et al.* Quantitative Evaluation of Fouling Resistance of PVDF/PMMA-*g*-PEO Polymer Blend

- Membranes for Membrane Bioreactor[J]. *J Membr Sci*,2014,**466**:211-219.
- [33] Wang J,Xu Y,Zhu L,*et al.* Amphiphilic ABA Copolymers Used for Surface Modification of Polysulfone Membranes, Part I: Molecular Design, Synthesis, and Characterization[J]. *Polymer*,2008,**49**:3256-3264.
- [34] Wang L,Wang J,Gao X,*et al.* A Facile Transesterification Route to Polysulfone-poly(ethylene glycol) Amphiphilic Block Copolymers with Improved Protein Resistance[J]. *Polym Chem*,2014,**5**(8):2836-2842.
- [35] Zhao Y F,Zhu L P,Jiang J H,*et al.* Enhancing the Antifouling and Antimicrobial Properties of Poly(ether sulfone) Membranes by Surface Quaternization from a Reactive Poly(ether sulfone) Based Copolymer Additive[J]. *Ind Eng Chem Res*,2014,**53**(36):13952-13962.
- [36] Su Y,Li C,Zhao W,*et al.* Modification of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes with Phosphorylcholine Copolymer can Remarkably Improve the Antifouling and Permeation Properties[J]. *J Membr Sci*,2008,**322**:171-177.
- [37] Wang T,Wang Y Q,Su Y L,*et al.* Improved Protein-adsorption-resistant Property of PES/SPC Blend Membrane by Adjustment of Coagulation Bath Composition[J]. *Colloid Surf B:Biointerfaces*,2005,**46**:233-9.
- [38] Zhao W,Su Y,Li C,*et al.* Fabrication of Antifouling Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using Pluronic F127 as both Surface Modifier and Pore-forming Agent[J]. *J Membr Sci*,2008,**318**:405-412.
- [39] Shi Q,Ye S,Kristalyn C,*et al.* Probing Molecular-level Surface Structures of Polyethersulfone/Pluronic F127 Blends Using Sum-frequency Generation Vibrational Spectroscopy[J]. *Langmuir*,2008,**24**(15):7939-46.
- [40] Zhao X,Su Y,Li Y,*et al.* Engineering Amphiphilic Membrane Surfaces Based on PEO and PDMS Segments for Improved Antifouling Performances[J]. *J Membr Sci*,2014,**450**:111-123.
- [41] Ran F,Niu X,Song H,*et al.* Toward a Highly Hemocompatible Membrane for Blood Purification *via* a Physical Blend of Miscible Comb-like Amphiphilic Copolymers[J]. *Biomater Sci*,2014,**2**(4):538-547.
- [42] Zou W,Qin H,Shi W,*et al.* Surface Modification of Poly(ether sulfone) Membrane with a Synthesized Negatively Charged Copolymer[J]. *Langmuir*,2014,**30**(45):13622-30.
- [43] Song H M,Ran F,Fan H L,*et al.* Hemocompatibility and Ultrafiltration Performance of Surface-functionalized Polyethersulfone Membrane by Blending Comb-like Amphiphilic Block Copolymer[J]. *J Membr Sci*,2014,**471**:319-327.
- [44] Li X,Pang R,Li J,*et al.* In situ Formation of Ag Nanoparticles in PVDF Ultrafiltration Membrane to Mitigate Organic and Bacterial Fouling[J]. *Desalination*,2013,**324**:48-56.
- [45] Yu H,Zhang Y,Zhang J,*et al.* Preparation and Antibacterial Property of SiO₂ Ag/PES Hybrid Ultrafiltration Membranes [J]. *Desalin Water Treat*,2013,**51**:3584-3590.
- [46] Li Y,Fukushima K,Coady D J,*et al.* Broad-spectrum Antimicrobial and Biofilm-disrupting Hydrogels:Stereocomplex-driven Supramolecular Assemblies[J]. *Angew Chem Int Ed*,2013,**52**(2):674-678.
- [47] Hui F,Debiemme-Chouvy C. Antimicrobial *N*-Halamine Polymers and Coatings: A Review of Their Synthesis, Characterization, and Applications[J]. *Biomacromolecules*,2013,**14**(3):585-601.
- [48] Huang J,Wang H,Zhang K. Modification of PES membrane with Ag-SiO₂: Reduction of Biofouling and Improvement of Filtration Performance[J]. *Desalination*,2014,**336**:8-17.
- [49] Shi H,Liu F,Xue L. Fabrication and Characterization of Antibacterial PVDF Hollow Fibre Membrane by Doping Ag-loaded Zeolites[J]. *J Membr Sci*,2013,**437**:205-215.
- [50] Anitha J,Krithikadevi R,Raam D G,*et al.* Biosynthesis of Ag Nanoparticles Using Amaranthus Tristis Extract for the Fabrication of Nanoparticle Embedded PVA Membrane[J]. *Curr Nanosci*,2012,**8**(5):703-708.
- [51] Liu Z Y,Hu Y X. Sustainable Antibiofouling Properties of Thin Film Composite Forward Osmosis Membrane with Rechargeable Silver Nanoparticles Loading[J]. *ACS Appl Mater Inter*,2016,**8**(33):21666-21673.
- [52] Pi J K,Yang H C,Wan L S,*et al.* Polypropylene Microfiltration Membranes Modified with TiO₂ Nanoparticles for Surface Wettability and Antifouling Property[J]. *J Membr Sci*,2016,**500**:8-15.
- [53] Rajabi H,Ghaemi N,Madaeni S S,*et al.* Nano-ZnO Embedded Mixed Matrix Polyethersulfone(PES) Membrane: Influence of Nanofiller Shape on Characterization and Fouling Resistance[J]. *Appl Surf Sci*,2015,**349**:66-77.
- [54] Jiang S,Sreethawong T,Lee S S,*et al.* Fabrication of Copper Nanowire Films and Their Incorporation into Polymer Matrices for Antibacterial and Marine Antifouling Applications[J]. *Adv Mater Interfaces*,2015,**2**(3):1400483-1400450.
- [55] Voo Z X,Khan M,Narayanan K,*et al.* Antimicrobial/Antifouling Polycarbonate Coatings: Role of Block Copolymer Architecture[J]. *Macromolecules*,2015,**48**(4):1055-1064.
- [56] Gerba C P. Quaternary Ammonium Biocides:Efficacy in Application[J]. *Appl Environ Microb*,2015,**81**:464-469.
- [57] Lin J,Qiu S Y,Lewis K,*et al.* Mechanism of Bactericidal and Fungicidal Activities of Textiles Covalently Modified with Alkylated Polyethylenimine[J]. *Biotechnol Bioeng*,2003,**83**(2):168-72.
- [58] Yang Y F,Hu H Q,Li Y,*et al.* Membrane Surface with Antibacterial Property by Grafting Polycation[J]. *J Membr Sci*,2011,**376**:132-141.
- [59] Theodorou I G,Ryan M P,Tetley T D,*et al.* Inhalation of Silver Nanomaterials-seeing the Risks[J]. *Int J Mol Sci*,2014,**15**(12):23936-23974.

- [60] Demir B, Cerkez I, Worley S D, *et al.* N-Halamine-modified Antimicrobial Polypropylene Nonwoven Fabrics for Use Against Airborne Bacteria[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2015, **7**(3):1752-1757.
- [61] Dutta A K, Egusa M, Kaminaka H, *et al.* Facile Preparation of Surface N-Halamine Chitin Nanofiber to Endow Antibacterial and Antifungal Activities[J]. *Carbohydr Polym*, 2015, **115**:342-347.
- [62] Bastarrachea L J, McLandsborough L A, Peleg M, *et al.* Antimicrobial N-Halamine Modified Polyethylene: Characterization, Biocidal Efficacy, Regeneration, and Stability[J]. *J Food Sci*, 2014, **79**:887-897.
- [63] Wei X, Wang Z, Chen J, *et al.* A Novel Method of Surface Modification on Thin-film-composite Reverse Osmosis Membrane by Grafting Hydantoin Derivative[J]. *J Membr Sci*, 2010, **346**:152-162.
- [64] Terada A, Okuyama K, Nishikawa M T, *et al.* The Effect of Surface Charge Property on Escherichia Coli Initial Adhesion and Subsequent Biofilm Formation[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2012, **109**:1745-1754.
- [65] Prince J A, Bhuvana S, Boodhoo K V K, *et al.* Synthesis and Characterization of PEG-Ag Immobilized PES Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes with Long Lasting Antifouling Properties[J]. *J Membr Sci*, 2014, **454**:538-48.
- [66] Ye G, Lee J, Perreault F, *et al.* Controlled Architecture of Dual-functional Block Copolymer Brushes on Thin-film Composite Membranes for Integrated “Defending” and “Attacking” Strategies Against Biofouling[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, **7**(41):23069-23079.
- [67] Pan Y, Ma L, Lin S, *et al.* One-step Bimodel Grafting *via* a Multicomponent Reaction toward Antifouling and Antibacterial TFC RO Membranes[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(41):15945-15960.
- [68] Yang Y, Nie C, Deng Y, *et al.* Improved Antifouling and Antimicrobial Efficiency of Ultrafiltration Membranes with Functional Carbon Nanotubes[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(91):88265-88276.

Research Progress in Antifouling Polymeric Separation Membranes

HOU Shuhua^{a*}, WANG Xue^a, DONG Xue^b, HONG Keli^a, BIAN Yanjing^a, TANG Lijun^a

(^a*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China*;

^b*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract Polymeric membrane is widely used in various separation processes such as in wastewater treatment, food and dairy processing, biological medicine, and so on. However, most of the materials used to fabricate separation membrane such as polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf), poly(vinylidene fluoride) (PVDF) are easy to be fouled by proteins and microbes. As time goes on, the membrane surfaces are fouled by proteins and microbes will form biofilm which decreases the membrane performance and lifetime. Membrane fouling, especially biofouling, is one of the major obstacles for widespread implementation of membrane. The progress in inhibiting the biofouling of membranes is introduced briefly, including hydrophilic modification, antibacterial modification and integrated hydrophilic and antibacterial modification. This review will provide an important insight for the new antibacterial and antifouling membrane development and potential utilization.

Keywords separation membrane; surface modification; antibacterial; antifouling