

文章编号: 1008-9357(2020)03-0210-16

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190712002

## 基于相转化全过程的聚合物微孔膜功能化研究进展

李田田<sup>1,2</sup>, 刘 富<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 传统的相转化过程主要通过相分离的热力学及动力学因素对聚合物膜的微孔结构进行调控, 该过程是一个典型的物理过程, 不涉及膜的表/界面功能调控。微孔膜的表/界面功能如抗污染性能、抗菌性能和抗凝血性能等对于分离性能具有重要影响。本文提出了基于相转化全过程赋予聚合物微孔膜表/界面特定化学功能的方法, 即“化学相转化”, 其本质是围绕相转化全过程控制功能分子在膜及微孔表面的迁移路径及固定方式, 实现了膜的表/界面功能化。总结了通过“化学相转化”进行聚合物微孔膜的表/界面功能化策略, 根据功能分子迁移路径可分为: 基于铸膜液的由内而外(Inside-out)迁移及原位交联功能化策略、基于凝固浴的由外而内(Outside-in)迁移及离域交联功能化策略、基于微孔膜的自上而下(Top-down)迁移及界面交联功能化策略, 从而实现了聚合物微孔膜的表/界面功能化改性及其在水处理、油水分离和血液净化等方面的应用。“化学相转化”理论为高性能、多功能聚合物微孔膜的制备及其分离应用提供了新的研究思路。功能分子的引入也会对相转化过程产生影响, 从而影响膜的微孔结构, 本课题组将从微孔结构调控和表/界面功能化这两个方面完善“化学相转化”理论。

**关键词:** 聚合物微孔膜; 化学相转化; 迁移; 表/界面; 功能化

中图分类号: O631

文献标志码: A

## Functionalization of Polymeric Microporous Membranes Based on Phase Inversion

LI Tiantian<sup>1,2</sup>, LIU Fu<sup>1,2</sup>

(1. Ningbo Institute of Materials Technology &amp; Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Traditional phase inversion process mainly involves the pore structure regulation of polymeric membranes via controlling the kinetics and thermodynamics, which is a typical physical process, rarely regulating membrane surface/interface properties. However, the surface/interface properties, such as anti-fouling, anti-bacterial and non-clotting performances, influence the separation performances substantially. We propose a “chemical phase inversion” in this paper, which endows the membrane with specific chemical functional surfaces/interfaces during phase inversion process. The key point is to manipulate the migrating route and fixing configuration of functional molecules during phase inversion process to

收稿日期: 2019-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(51673209, 5161101025); 国家重点研发计划“重点基础材料技术提升与产业化”重点专项(2017YFB0309604)

作者简介: 李田田(1990—), 女, 山东人, 博士生, 主要研究方向为高分子分离膜材料。E-mail: [litian@nimte.ac.cn](mailto:litian@nimte.ac.cn)

通信联系人: 刘 富, E-mail: [fu.liu@nimte.ac.cn](mailto:fu.liu@nimte.ac.cn)

引用格式: 李田田, 刘 富. 基于相转化全过程的聚合物微孔膜功能化研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(3): 210-225.

**Citation:** LI Tiantian, LIU Fu. Functionalization of Polymeric Microporous Membranes Based on Phase Inversion [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(3): 210-225.

accomplish the surface/interface functionalization of polymeric membranes. We summarize the surface/interface functionalization strategies through “chemical phase inversion”, which can be classified into, the inside-out migration and *in-situ* cross-linking functionalization strategy based on casting solution, the outside-in migration and off-site cross-linking functionalization strategy based on coagulation bath, and the top-down migration and interfacial cross-linking functionalization strategy based on microporous membranes. According to the differences of the modifiers and the post-treatment process, the membrane can be endowed with excellent anti-fouling, anti-bacterial and non-clotting performances, respectively. The strategies are utilized to modify the microporous membranes for water treatment, oil/water separation and hemodialysis etc. Therefore, the theory of “chemical phase inversion” provides a new research idea for the preparation and separation of high-performance and multifunctional polymeric microporous membranes. However, the introduction of modifiers will also have an impact on phase inversion process, thereby affecting membrane microporous structures. We will further improve the “chemical phase inversion” theory from the view of microporous structure regulation and surface functionalization in later researches.

**Key words:** polymeric microporous membranes; chemical phase inversion; migration; surface/interface; functionalization

高性能分离膜是我国新材料领域培育与发展的重点方向。1964年,美国加州大学的Loeb和Sourirajan首次提出了用相转化制备醋酸纤维素膜脱盐<sup>[1]</sup>。自此,围绕相转化成膜理论的研究推动了聚合物微孔膜的发展及工程应用。随着社会对环境整治要求的提高和水资源短缺问题的严峻性,膜分离过程也呈现多样化,主要包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)、反渗透(RO)、正渗透(FO)、膜蒸馏(MD)、膜生物反应器(MBR)等。由于水体成分的复杂性,在实际运行过程中存在一系列膜污染问题,导致膜的分离性能下降。目前聚合物微孔膜在应用过程中的最大问题是膜及微孔表面与介质环境界面的不相容,对有机物、蛋白质、细菌及油类分子的吸附污染是自发熵增过程,造成不可逆的膜污染,导致其运行效率下降。相转化是制备聚合物微孔膜的主要方法,传统相转化是典型的物理相分离过程,主要通过热力学及动力学因素来调控微孔结构,无法直接对微孔膜进行功能化。为了提高膜的抗污染性、增强膜的分离性能,传统的改性方法主要有物理共混、表面接枝和表面涂覆等<sup>[2]</sup>。这些改性方法存在一定的局限性,如:物理共混<sup>[3]</sup>需要组分之间具有一定的相容性;表面接枝<sup>[4]</sup>一般需要通过高能辐照等方式在膜表面产生自由基引发单体聚合,但该方法受限于膜形式,目前多数用于对平板膜的改性;表面涂覆<sup>[5]</sup>则存在一定的不稳定性,在膜长期运行过程中,涂覆层很容易从膜表面脱落。此外,表面接枝和表面涂覆都是膜的后处理过程,对膜表面孔的影响较大,会造成一定的膜孔堵塞<sup>[2]</sup>。如何在相转化控制微结构的同时实现膜的功能化是近十年来科学界一直面临的难题。

中科院宁波材料技术与工程研究所刘富课题组围绕相转化全过程调控功能分子在膜及微孔表面的界面迁移及界面交联反应,在实现相转化微孔调控的同时实现了对膜的化学功能改性。如图1所示,结合热力学三元相图,根据改性分子迁移路径及交联方式的不同将改性策略分为3种:(1)基于铸膜液的由内而外(Inside-out)迁移及原位交联功能化策略;(2)基于凝固浴的由外而内(Outside-in)迁移及离域交联功能化策略;(3)基于微孔膜的自上而下(Top-down)迁移及界面交联功能化策略。这3种改性策略赋予了膜材料抗污染、超浸润、抗凝血、抗菌等性能。在功能分子迁移之后,进一步通过水热交联反应形成交联网络结构,改性分子从而可以长期稳定存在于膜的本体中,赋予聚合物微孔膜表/界面功能的长期稳定性。本文将围绕聚合物微孔膜的相转化全过程进行改性,并对上述3种改性策略进行详细阐述。

## 1 浸没沉淀相转化

### 1.1 相转化过程

浸没沉淀相转化法成膜过程如图2所示,将由聚合物、添加剂(致孔剂)和溶剂组成的铸膜液倾倒在支撑体上,用具有一定厚度的刮刀刮成膜,迅速将其浸入凝固浴中,此时铸膜液与凝固浴发生双向扩散,即铸膜液中的有机溶剂向凝固浴中扩散,凝固浴中的非溶剂(例如水)向铸膜液中扩散。经过一段时间,双向扩散达到一定程度,铸膜液变成热力学不稳定状态,使其从均相溶液发生相分离,由于这一阶段涉及成膜体系的传质

动力学和热力学性质,因此这一阶段是决定孔结构的关键步骤。此后,溶剂/非溶剂进一步相互扩散交换,形成聚合物贫相和聚合物富相,聚合物贫相形成微孔,聚合物富相形成膜体,该阶段主要是膜的动力学过程<sup>[6-8]</sup>。

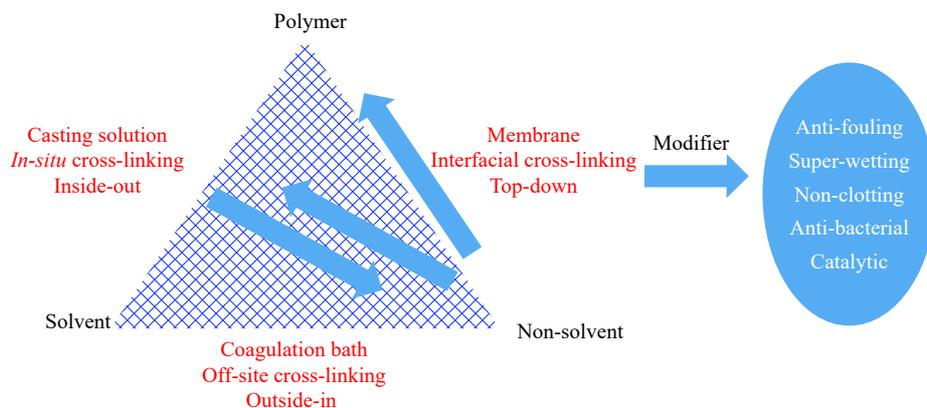


图1 化学相转化调控聚合物微孔膜表面功能

Fig. 1 Regulating surface/interface function of polymeric microporous membrane via chemical phase inversion

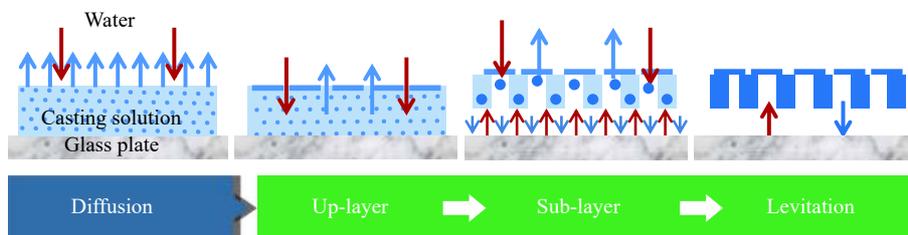


图2 浸没沉淀相转化膜示意图<sup>[6]</sup>

Fig. 2 Diagram of immersion-precipitation phase inversion process<sup>[6]</sup>

## 1.2 传统改性方法

传统的浸没沉淀相转化过程只涉及对膜孔结构的调控,不涉及对膜的功能改性。在膜的实际应用过程中,最大的问题是膜及微孔表面与水环境界面的不相容,对有机物、蛋白质、细菌及油类分子的吸附污染是一个自发熵增过程,导致不可逆的膜污染,影响长期运行性能。目前主要通过化学方法对污染后的膜进行清洗,由此带来膜运行成本的大大增加。不仅如此,膜污染问题也降低了膜的使用寿命。开发具有新功能的膜材料以适应膜科技的发展刻不容缓,但是其开发周期长,制备工艺复杂<sup>[9]</sup>。通过各种方法对现有的聚合物膜材料改性,使之具有长期稳定的膜性能,这是简单且行之有效的途径。传统的改性方法主要有表面涂覆、表面接枝和物理共混。

**1.2.1 表面涂覆** 表面涂覆是对分离膜表面改性最简单的方法,通过在膜表面涂覆上具有一定功能基团的水溶性高分子形成功能高分子层<sup>[10-13]</sup>。可用于亲水改性的物质有:聚多巴胺(PDA)<sup>[13]</sup>、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)<sup>[14]</sup>、聚乙烯醇(PVA)<sup>[15]</sup>、壳聚糖(CS)<sup>[16]</sup>等。孙秀珍等<sup>[16]</sup>将CS分别涂覆在聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)超滤膜和尼龙6微滤膜表面制备复合膜,在这3类复合膜中,CS-PVDF复合膜性能最优,在0.25 MPa的操作压力下对数均分子量为20 000的聚乙二醇(PEG-20000)的截留率和水通量分别可达98.4%和59.0 L/(m<sup>2</sup>·h)。由于水凝胶是由亲水的聚合物链在水中发生交联后形成的,因此具有很好的亲水性,近年来也被人们广泛地应用于膜分离过程。Qin等<sup>[17]</sup>将交联后的PVA作为分离层涂覆在聚醚砜-氧化石墨烯(PES-GO)支撑层上用于FO,研究表明具有合适交联度的水凝胶层表现出很好的抗污染性能,长时间运行后水通量的衰减率仅为传统FO膜水通量衰减率的1/4,并且由于水凝胶具有很好的亲水性,黏附在水凝胶层上的污染物很容易用清水冲刷掉而不需要使用任何化学清洗方法。尽管表面涂覆可以提高膜表面的亲水性,但是由于涂覆层与膜表面的结合能力非常差,仅仅依靠弱的范德华相互作用力,在长期使用或者清洗过程中会发生涂覆的功能分子或功能分子层的流逝甚至脱落,导致膜表面的亲水性丧失,达不到长期稳定改性的效果。

**1.2.2 表面接枝** 表面接枝是通过高能辐照等化学方法在膜表面产生自由基引发亲水性单体在膜表面聚合

或直接在膜表面引入极性较强的含氧官能团以达到改性膜表面的目的。虽然通过在膜表面引入极性官能团和亲水链段都可以提高膜的亲水性,但是极性官能团会在长期运行过程中逐渐进入到高分子基体中,使改性效果慢慢衰退,而通过接枝聚合则会形成稳定的改性膜表面。Wang 等<sup>[18]</sup>利用等离子体在 PVDF 膜表面和膜孔内接枝 PEG,提高了超滤膜的抗污能力,与未改性的纯 PVDF 膜相比,改性后的膜表面对蛋白质的吸附量减少,这是由于亲水性 PEG 链段的存在能够在膜表面形成一层稳定的水合层,从而阻止蛋白质分子到达膜表面。除了通过高能辐照的方式在表面产生自由基进行聚合反应外,Shi 等<sup>[19]</sup>将聚乙烯(PE)膜浸没在多巴胺溶液中,通过在膜表面形成 PDA 层引入大量的羟基官能团,随后羟基与溴化剂 2-溴异丁酰溴发生酰化反应形成大分子引发剂,最后采用原子转移自由基聚合(ATRP)技术,引发单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)在膜表面进行接枝聚合。随着膜表面接枝率的增加,膜对电解液的亲和性有所增大,电导率升高。此方法不仅适用于对电池隔膜的改性,对水处理膜也同样适用。表面接枝的改性方法多用于平板膜的改性研究,对于具有曲率表面的中空纤维膜及其内壁,则难以通过表面接枝的方法实现,而且更难实现改性过程的规模化、连续化。

**1.2.3 物理共混** 选择合适的亲水性组分与膜材料进行共混制得的复合膜,既具备基底材料的优点,又具备第二组分的亲水特性,综合性能优异。通常所用的共混亲水聚合物有 PES<sup>[20]</sup>、PEG<sup>[21]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)<sup>[22-24]</sup>、磺化聚砜(SPSf)<sup>[25]</sup>等。除此之外,两亲性聚合物也常被用来改性膜材料<sup>[26-28]</sup>。Wang 等<sup>[28]</sup>通过取代反应在普朗尼克 P123 聚合物两端引入亲水性聚合物 PEG400,随后将其与 PES 和 PEG2000 共混,改性后的膜表现出良好的抗污染性能,对蛋白质的吸附量从原膜的  $6.8 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$  降低到  $0.1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^2$ 。除了共混具有改性功能的聚合物可以赋予膜材料亲水特性外,共混无机纳米粒子( $\text{SiO}_2$ <sup>[29]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[30]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[31]</sup>等)也可以用来调控膜表面的浸润性。Liang 等<sup>[31]</sup>在 PVDF 中混入不同含量的 ZnO 纳米颗粒,当 ZnO 的添加质量分数为 6.7% 时,改性膜的通量增加了一倍,并且表现出优异的抗污染性能,经过简单的清洗后,水通量恢复率几乎可以达到 100%,而原膜水通量的恢复率只有 78%。由于共混体系的第二组分与聚合物本体始终存在不相容性,缺少强相互作用,在膜材料的长期运行过程中,特别是在高频率的化学清洗过程中,第二组分(聚合物或无机纳米颗粒)会不可避免地从本体中溶出、流失,导致微孔膜表/界面功能特性的不可逆损失,难以达到长效稳定的改性目的。

## 2 化学相转化

### 2.1 概念的提出

传统的相转化过程只是对膜微孔结构的调控,无法实现膜表界/面功能化,基于此,我们提出了“化学相转化”的概念,即围绕相转化全过程,通过化学手段调控微孔膜的表/界面功能,从而实现相转化微孔膜的化学功能化。具体地,分别在铸膜液、凝固浴及膜表面引入功能分子,控制功能分子的迁移路径,进一步通过化学交联将其固定在膜及微孔的表/界面,从而实现相转化聚合物微孔膜的表/界面化学功能化。该思路既可以实现膜微孔结构与膜表/界面功能化调控,又可以解决功能分子在膜本体中的长期稳定性这个难题。围绕相转化的全过程来控制功能分子在膜及微孔表面的界面迁移及界面化学交联反应,是“化学相转化”思路的核心。“化学相转化”主要基于经典物理相转化过程中的三要素(铸膜液、凝固浴及膜),通过分子化学手段调控反应性铸膜液、反应性凝固浴及反应性膜界面,从而赋予聚合物微孔膜表/界面多功能化。根据功能分子的迁移路径可以分为:基于反应性铸膜液的 Inside-out 迁移及原位交联;基于反应性凝固浴的 Outside-in 迁移及离域交联;基于微孔膜的 Top-down 迁移及界面交联功能化。

### 2.2 化学相转化改性策略

**2.2.1 基于铸膜液的 Inside-out 迁移及原位交联功能化策略** 共混改性没有从根本上解决不同聚合物之间的相容性问题,因此亲水、抗污性能缺乏长期稳定性,而表面改性技术又难以实现工业化生产应用。为了解决该问题,研究人员直接将亲水功能小分子或具有其他功能的小分子溶解在铸膜液中,原位引发小分子在铸膜液中聚合并与铸膜液中的聚合物通过氢键形成良好的缠结,相转化过程中聚合后的改性分子从铸膜液中迁移到膜及微孔表/界面进行富集,得到亲水、抗污的高分子膜材料。由于该过程中功能分子是由铸膜液内部迁移到膜及膜微孔外部的表/界面,是一个“由内而外”的运动过程,因此将该过程命名为“Inside-out”迁移策略。

本课题组将亲水性小分子甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)直接添加在PVDF的铸膜液中进行聚合<sup>[32]</sup>。与直接共混相比,原位聚合得到的聚甲基丙烯酸羟乙酯(PHEMA)能够在PVDF溶液中均匀分散,两者表现出很好的相容性,膜的表面孔和断面孔的大小分布相对均匀。相比之下,由于PHEMA与PVDF的相容性差,直接共混得到的复合膜的孔分布不均匀并且膜表面会有明显裂缝。如图3所示,通过对成膜机理进行研究,HEMA单体与PVDF链上F原子之间的氢键作用使聚合后的PHEMA与PVDF的相容性增加。此外,在成膜过程中由于PHEMA具有较强的水合能力,因此会发生表面富集现象,即膜表面的亲水组分质量分数(31.7%)明显高于膜体中的亲水组分的质量分数(14.5%)。改性后的膜表现出较强的亲水性,接触角在40 s内由起始的69.6°降为0°。由于亲水性的提高,改性后的膜表现出优异的抗污染性。

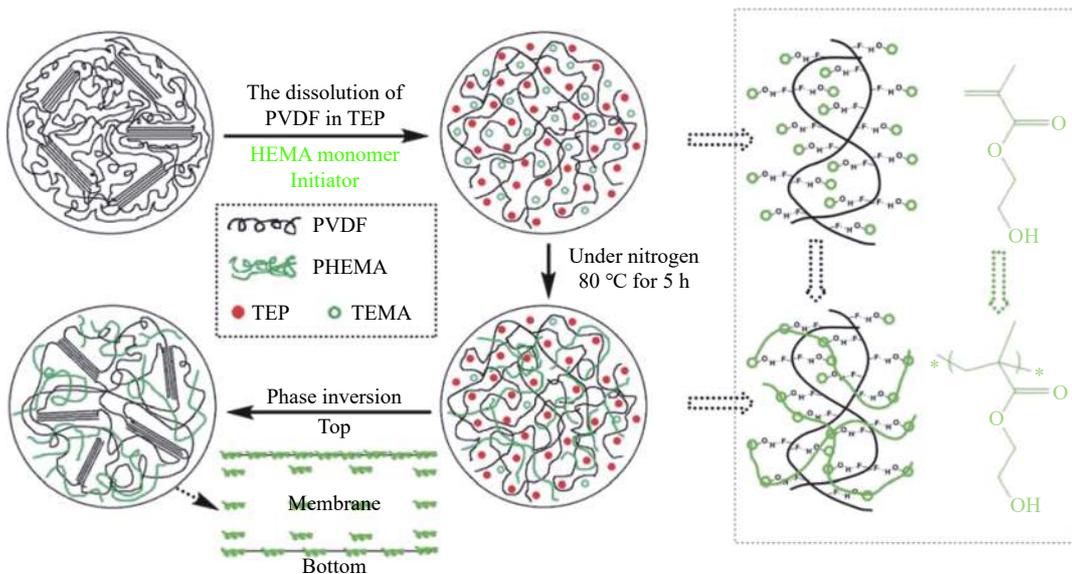


图3 原位聚合改性和微相分离成膜的机理示意图<sup>[32]</sup>

Fig. 3 Schematic illustrations of membrane formation mechanism by *in situ* polymerisation and micro-phase separation<sup>[32]</sup>

通过原位聚合形成的亲水性聚合物链是线型结构,与PVDF本体之间是物理缠结,缺乏长期稳定性,例如将膜长时间浸泡在乙醇溶液中,膜中的PHEMA会流失,导致膜表面亲水性下降。为了提高亲水组分在膜本体中的稳定性,进一步通过原位聚合引入交联基团(如乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)、-Si-O-R)提高亲水稳定性,原位聚合生成的共聚物PVP-VTES经相转化发生Inside-out迁移,随即VTES链段发生水解、缩合化学交联反应,从而将亲水基团以交联网络形式固定在膜及微孔表面,提供长久稳定的超亲水特性。如图4

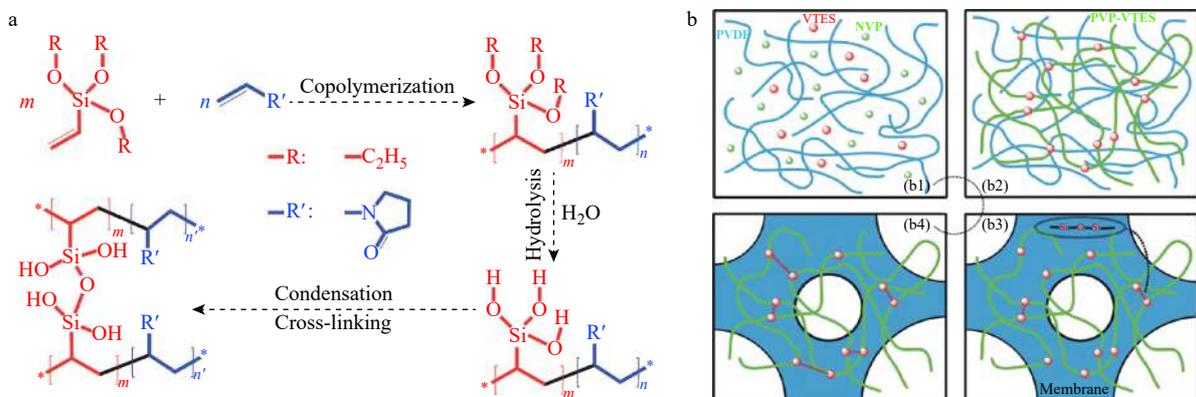


图4 (a)基于烷氧基硅烷的交联机理示意图;(b)通过原位交联路线制备的膜形成过程示意图:(b1)分子溶解;(b2)原位共聚;(b3)相转化;(b4)原位交联<sup>[33]</sup>

Fig. 4 (a)Scheme of the alkoxy silane-based cross-linking mechanism;(b)Schematic representation for the formation process of the membrane prepared via *in situ* cross-linking route:(b1)Molecules dissolving,(b2)*In situ* copolymerization,(b3)Phase inversion,(b4)*In situ* cross-linking<sup>[33]</sup>

所示,本课题组在铸膜液中引入改性剂的同时也引入了含有交联基团的单体<sup>[33]</sup>,先通过原位共聚聚乙烯基吡咯烷酮(NVP)和VTES在铸膜液中引入含交联基团的亲水组分PVP-VTES,待成膜固化后将膜置于热水浴中进行交联反应,通过硅烷偶联基团的水解、缩合过程形成亲水聚合物网络,从而制备出具有持久亲水特性的聚合物微孔膜。改性后PVDF的接触角在几秒内由初始的 $33.4^\circ$ 快速降为 $0^\circ$ ,经PVP-VTES的良溶剂乙醇浸泡48h后,接触角仍为 $0^\circ$ ,表现出良好的亲水稳定性。Inside-out迁移及原位交联改性可适用于对多种聚合物微孔膜的亲水改性。

超浸润界面的构筑主要由表面自由能和微观结构决定,表面微纳结构越丰富将使亲水表面更加亲水、疏水表面更加疏水<sup>[34]</sup>。为了进一步实现对油水乳液的高效分离,我们在Inside-out迁移原位交联的基础上<sup>[35]</sup>,借助模板剥离方法,在膜表面构建多尺度微、纳结构(如图5(a)所示),首次制备出超亲水/水下超疏油,

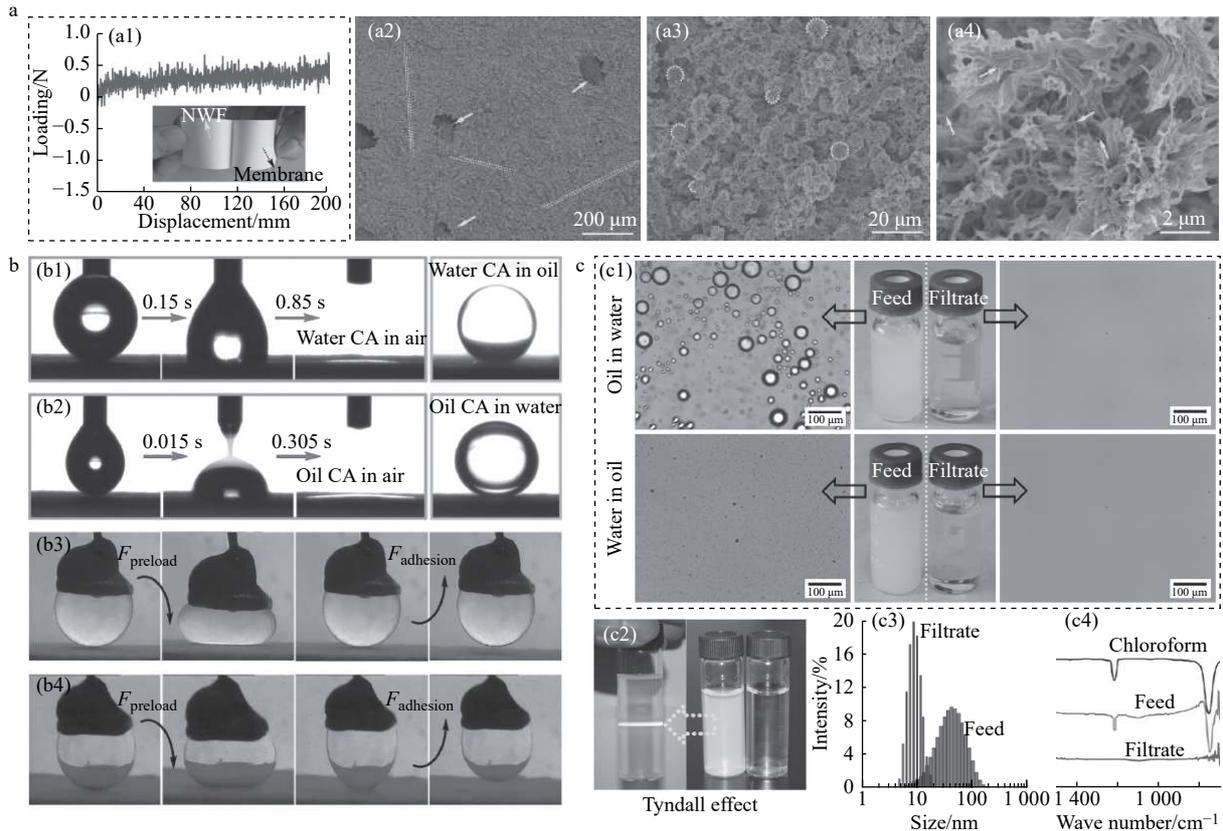


图5 (a1)原NWF支撑的PVDF膜在剥离过程中的加载-位移曲线(插图是复合膜部分剥离的数码照片);(a2—a4)标尺分别为200、20 μm和2 μm的膜表面的SEM图;(b1)膜在空气(左)和油(右)中对水的浸润性(水滴体积为2 μL,在油下水接触角测量过程中,将膜浸入正己烷中,选择较轻的油,使较重的水滴下沉并停留在膜表面);(b2)膜在空气(左)和水(右)中对油的润湿性(以2 μL的1,2-二氯乙烷(DCE)液滴为检测探针,选择较重的油滴,使油滴下沉并停留在膜表面);(b3)以DCE为检测探针,膜表面水下油滴动态黏附测量的照片;(b4)膜表面油下水滴动态黏附测量的照片(将膜浸入正己烷中);(c)不同油水乳状液的分离结果:(c1)水包甲苯乳液(上)和甲苯包水乳液(下),(c2—c4)水包氯仿微乳液:(c2)数字照片、(c3)DLS测定的液滴尺寸分布和(c4)过滤前后乳液的FTIR-ATR谱图<sup>[35]</sup>

Fig. 5 (a1) Loading-displacement curve of the original NWF supported PVDF membrane during peeling process(The inset is a digital photo of the composite membrane partially exfoliated);(a2—a4)SEM images for the membrane surface with scale bar of 200, 20 μm, respectively;(b1) Wettability of the membrane toward water in air(left) and in oil(right)(The volume of water droplet was 2 μL and during the under-oil water CA measurement, the membrane was immersed in *n*-hexane(lighter oil was selected to allow heavier water droplet to sink down and stand on the membrane surface));(b2) Wettability of the membrane toward oil in air(left) and in water(right) (1,2-dichloroethane(DCE) droplet of 2 μL was used as the detecting probe(heavier oil was selected so that oil droplet could sink down and stand on the membrane surface));(b3) Photographs of the dynamic under-water oil-adhesion measurement on the membrane surface using DCE as detecting probe;(b4) Photographs of the dynamic under-oil water adhesion measurement on the membrane surface(The membrane was immersed in *n*-hexane);(c) Separation results for different oil/water emulsions:(c1) Toluene-in-water emulsion(up) and water-in-toluene emulsion(down);(c2 —c4) Chloroform-in-water microemulsion:(c2) digital photos, (c3) droplet size distribution by DLS, and (c4) FTIR-ATR spectra of the emulsion before and after filtration<sup>[35]</sup>

以及超亲油/油下超疏水的 PVDF 微孔膜,水下油滴和油下水滴在膜表面均保持准球形,接触角分别为  $157^\circ$  和  $156^\circ$ ,具有智能切换的超浸润特性(如图 5(b)所示),可以实现水包油和油包水乳液的高效分离(如图 5(c)所示)。

Inside-out 迁移策略不仅适用于对高分子膜的亲水改性,还可用于疏水改性。与亲水改性方法类似,我们采用全氟烯烃 1H,1H,2H-全氟-1-癸烯(PFD)作为改性单体在左旋聚乳酸(PLLA)与右旋聚乳酸(PDLA)铸膜液中聚合<sup>[36]</sup>。经 PFD 原位聚合改性后的 PLA 膜可以在表面得到微球结构并且随着 PFD 在铸膜液中添加量的增加,微球的形貌发生了明显变化,由“花蕾闭合”到“花蕾开放”,微纳结构变得更加丰富,平均粗糙度增加,从而疏水性提高,接触角可达  $150^\circ$ ,对水滴的黏附力降低(黏附力由  $101\ \mu\text{N}$  降至  $29\ \mu\text{N}$ )。改性后的 PLA 膜由于具有高的比表面积、孔隙率及孔径,对油性药品鱼肝油表现出较好的吸附和缓释效果。

本课题组分别将具有温度响应性的聚合物单体低聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(OEGMA)和 *N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)与硅烷偶联剂在铸膜液中共聚,并通过相转化过程中的 Inside-out 迁移及原位交联策略制备出了具有温度响应性<sup>[37,38]</sup>和 pH 响应性的 PVDF 膜<sup>[39]</sup>。为了得到具有非对称浸润性能的 Janus 膜,如图 6 所示,我们在原位聚合的基础上<sup>[40]</sup>,通过控制相转化过程中微孔膜的上下表面不对称的溶剂与非溶剂交换,在支撑层无纺布上涂覆一层油(甘油、硅油、液体石蜡、大豆油等)阻隔液膜下表面溶剂与非溶剂的交换,促进改性组分 PVP-VTES 在铸膜液中的单向迁移,即铸膜液中的亲水组分仅在上表面富集。用一步法制备出上表面亲水、下表面疏水的具有非对称浸润特性的 Janus 微孔膜,并且亲水层与疏水层集成在微米厚度的微孔膜上,与静电纺丝得到的 Janus 膜相比,避免了层与层之间的剥离问题。由于这种非对称的浸润特性,该膜表现出可切换的油水分离性能。

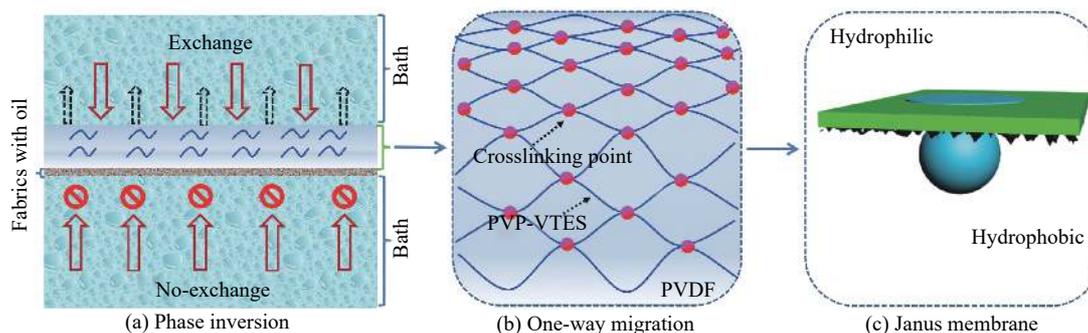


图 6 Janus 膜的制备: (a)无纺布上的甘油阻止下表面水/溶剂的交换,使其仅在上表面发生交换; (b)PVP-VTES 以梯度方式迁移至上表面并作为交联网络牢牢固定在膜表面; (c)上表面亲水,下表面疏水<sup>[40]</sup>

Fig. 6 Fabrication of Janus membranes: (a) Presence of glycerol on the nonwoven fabric preventing the exchange of water/solvent on the bottom surface, exchange only occurred on the top surface; (b) PVP-VTES migration to the top surface in a gradient way and anchored firmly as a network; (c) Top surface being hydrophilic and bottom surface being hydrophobic<sup>[40]</sup>

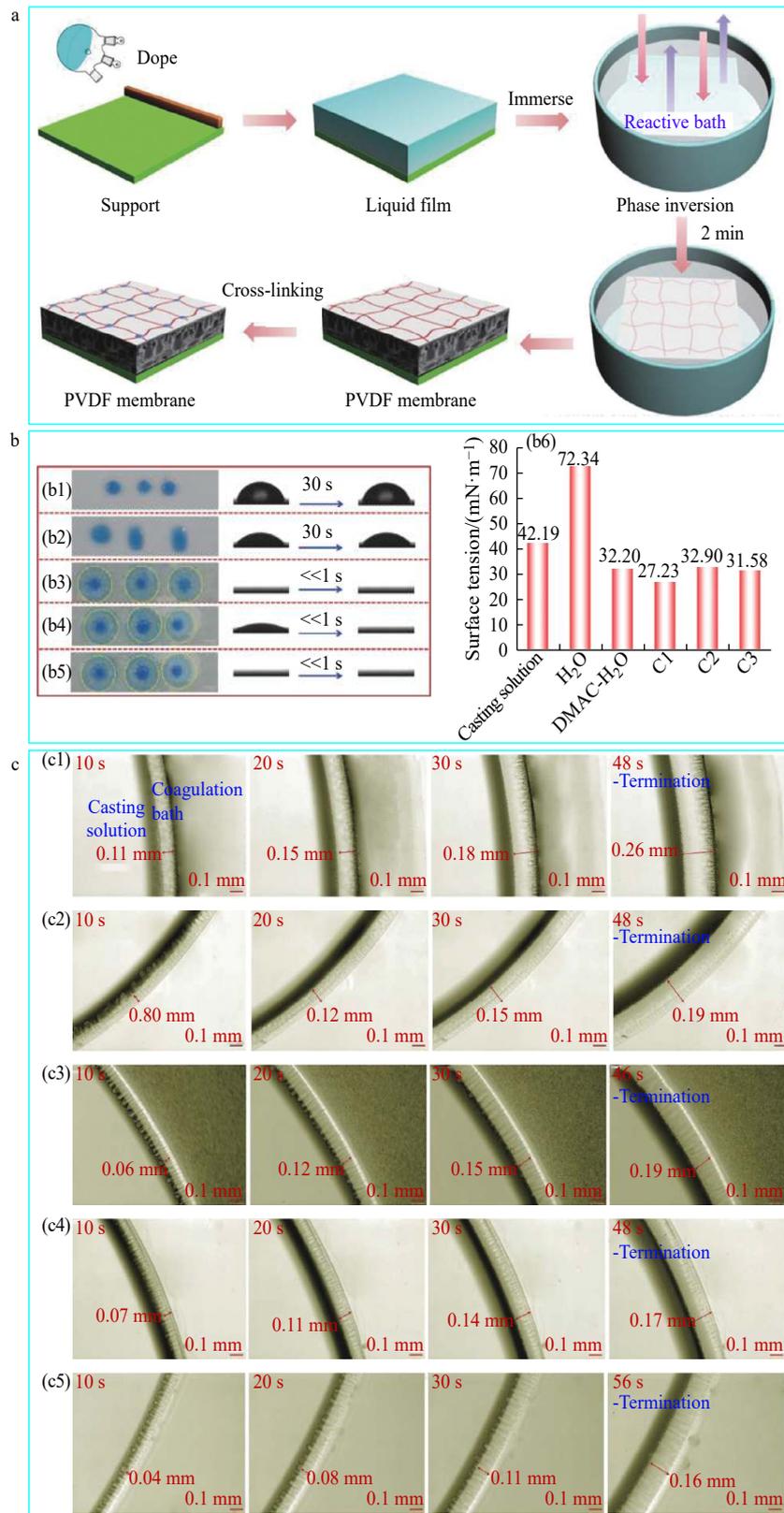
除了硅烷偶联剂可作为交联剂外,四川大学赵长生课题组采用 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)作为交联剂,分别与具有抗凝血性能和抗污性能的单体在铸膜液中共聚,达到提高膜材料生物相容性的目的<sup>[41-43]</sup>。2014年, Qin 等<sup>[41]</sup>将 HEMA 和丙烯酸(AA)在 PES 铸膜液中与 MBA 共聚,研究表明在两种单体中 HEMA 对抗污染起主要作用,AA 对抗凝血起主要作用。此后, Xiang 等<sup>[42]</sup>将两性离子单体甲基丙烯酸磺基甜菜碱(SBMA)与 MBA 在 PES 铸膜液中共聚,盐溶液的通量测试结果表明:随着 PSBMA 含量的增加,膜表现出明显的离子强度敏感性和离子强度可逆性。同时,随着膜中 PSBMA 含量的增加,抗污性能和血液相容性能得到改善。Cheng 等<sup>[43]</sup>将甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯(PEGMA)与 MBA 在 PES 铸膜液中共聚,改性后的膜表现出很好的亲水性、抗污染性、抗菌性。此外经过单体 DMC 和 MBA 共聚得到的膜显示出明显的正电性,可以与带负电的银纳米颗粒复合。载银后的膜对金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)和大肠杆菌(*E. coli*)都表现出很好的抗菌性能,并且随着银纳米颗粒负载层数的增加,抑菌性能更强,这是由于银纳米颗粒越多会释放更多的  $\text{Ag}^+$ 。在第 2 次和第 3 次循环实验后, PES-DMC6-Ag-1 保持约 45% 的抗菌活性;而 PES-DMC6-Ag-5 和 PES-DMC6-Ag-10 即使在 3 个循环后仍保持 90% 以上的抗菌活性。

**2.2.2 基于凝固浴的 Outside-in 迁移及离域交联功能化策略** 将功能分子引入铸膜液体系中,在赋予膜功能性的同时,也会影响膜的相分离过程,从而影响膜的微孔结构以及机械强度。凝固浴则为我们提供了另外一种选择,通常凝固浴的组成较为单一,如水或者水与溶剂的混合物,如果在凝固浴中加入功能分子,那么在溶剂与非溶剂的界面交换过程中,功能分子则在化学势梯度推动下,扩散进入到铸膜液界面处富集,进一步通过膜的固化以及交联反应,将功能分子固定在膜的表/界面。如何实现 Outside-in 的迁移及交联具有一定的挑战性:一方面需要足够的推动力驱动功能分子向铸膜液/凝固浴界面处的迁移富集;另一方面需要延缓相分离的时间即皮层形成过程,使得功能分子在皮层完全固化之前进入到界面处,有利于功能分子在液相区域的扩散渗透。如图 7 所示,我们将合成的具有抗污染(PVP-VTES)、抗菌(PDMAEMA-VTES)和抗凝血(PAA-SSNa-VTES)性能的预聚物的溶液分别与等体积的水混合作为一种反应性凝固浴,使凝固浴中功能聚合物能够由外而内迁入膜体中,通过后续硅烷偶联剂的水解交联,改性剂进一步固定在膜体中<sup>[44]</sup>。改性后的膜分别表现出优异的抗污染、抗菌和抗凝血性能。对其成膜机理进行了详细的研究,改性分子的引入使得凝固浴的界面张力降低,并且液滴在液膜表面能够迅速铺展(铺展时间远小于 1 s)。对成膜机理进一步研究可知,液膜的凝胶时间(约 50 s)远远大于凝固浴在膜表面的铺展时间,这就为更多的改性剂以 Outside-in 的迁移方式进入膜体提供了足够长的时间。

本课题组将 Outside-in 迁移策略与盐诱导相转化过程相结合,制备出同时具有非对称结构和非对称浸润性能的 Janus 膜<sup>[45]</sup>。如图 8 和图 9 所示,在含有亲水改性剂 PVP-VTES 的凝固浴中加入 NaCl 直至其饱和,NaCl 的存在可以促进上表面 PVDF 的结晶,进而形成具有丰富球状结构的上表面;膜表面孔隙率的增加有利于凝固浴中的亲水改性剂由外向内迁移至膜体中,实现对 PVDF 膜上层的亲水改性;同时丰富的微纳结构和孔隙率也有利于光在其中发生散射,促进光吸收。用甘油对具有支撑作用的无纺布进行处理后可阻止下表面溶剂与非溶剂的交换,进而阻止亲水改性剂 PVP-VTES 从下表面迁移至膜体中;无纺布剥离后,下表面呈现出丰富的具有花瓣状结构的微纳结构,下表面表现出超疏水状态。由此,用一步法制备出同时具有非对称结构和非对称浸润特性的 Janus 微孔膜,与 Inside-out 迁移策略制备的 Janus 膜的不同之处在于,该方法可以通过控制液膜在凝固浴中的停留时间实现对亲水层厚度的调控(图 9)。通过后续载金,在亲水层中水与纳米金的协同作用下,光吸收强度明显得到提升。在亲水层与疏水层的协同作用下,该膜可以实现对光、热、水、汽的一体化管理,降低了光热转化装置的复杂性,最终表现出优异的光热转化性能。

如 1.1.3 节所述共混无机纳米粒子也可以用来调控膜的表/界面性能,但是直接将无机纳米粒子共混在铸膜液中,由于聚合物和无机纳米粒子之间相容性的差异,在共混过程中无机纳米粒子在铸膜液中会发生明显的团聚现象,而且会改变聚合物的成膜过程,影响膜结构,从而对膜后续的分性能产生一定的影响。不仅如此,将无机纳米粒子直接与聚合物共混还存在包覆现象,使得混入的无机纳米粒子的性能不能全部发挥。为了解决该问题,受介孔材料的启发,我们在凝固浴中引入多巴胺,使多巴胺在相转化过程中以 Outside-in 迁移方式负载在膜及微孔的表面,随后载金,制备出具有指状孔结构的膜催化反应器<sup>[46]</sup>,制备路线如图 10 所示。研究表明,以 0.015 mL/(cm<sup>2</sup>·s) 的流速(线速率为 0.021 cm/s,停留时间仅为 1.12 s)分别将对硝基苯酚(4-NP)(2.72×10<sup>-4</sup> mol/L)溶液和亚甲基蓝(MB, 5.35×10<sup>-4</sup> mol/L)溶液通过该催化反应器时,还原程度高达 99%,反应速率常数分别为 18.35 s<sup>-1</sup> 和 37.43 s<sup>-1</sup>。不仅如此,由于界面交联改性后的 PVDF 膜具有较强的亲水性,所以该膜在还原 4-NP 的同时对水包油乳液也具有很好的分离效果。

**2.2.3 基于微孔膜的 Top-down 迁移及界面交联功能化策略** 无论是铸膜液中原位交联的功能化策略还是凝固浴中离域交联的功能化策略,都是在相转化的同时分别调控铸膜液和凝固浴的组成,在一定程度上会影响制膜的配方和工艺。如何针对已有的聚合物微孔膜,即通过相转化完成的聚合物微孔膜进行表/界面功能化,本课题组提出了基于微孔膜的 Top-down 迁移及界面交联功能化策略,即:将固化的膜浸入含功能分子的溶液中,溶液中的有机溶剂会使膜表面发生微溶胀,链段变得疏松,吸附在膜表面的改性分子随后迁移至膜表面,最后通过硅烷偶联剂的水解交联,使得功能分子成功固定在膜表面,实现对膜的表面功能改性。如图 11 所示,我们分别将含有 PVP-VTES, POEGMA-VTES 和 PDMAEMA-VTES 的磷酸三乙酯/水混合溶液作为改性液,将固化后的 PVDF 膜在上述溶液中浸泡 3 h 后,改性组分在膜表面进行吸附-迁移,随后将膜转移至 60 °C 的含有 1%(质量分数)柠檬酸的热水中促进硅烷偶联剂的交联<sup>[47]</sup>。研究表明,经 3 种改性液改性过的膜分别表现出超亲水性、抗污染性和抗菌性能。



Coagulation bath; b1, c1—H<sub>2</sub>O; b2, c2—DMAC-H<sub>2</sub>O ( $V_{\text{DMAC}}/V_{\text{H}_2\text{O}}=50/50$ ); b3, c3—C1; b4, c4—C2; b5, c5—C3; C1, C2 and C3 represent the coagulation bath including PVP-VTES, PDMAEMA-VTES and PAA-SSNa-VTES, respectively

图 7 (a)通过 Outside-in 迁移策略改性 PVDF 膜的步骤; (b)不同凝固浴在 PVDF 液膜表面的接触角和凝固浴与铸膜液的表面张力; (c)不同溶液作为凝固浴时的成膜机理图<sup>[44]</sup>

Fig. 7 (a) Outside-in segregation strategy to fabricate the functional PVDF membranes; (b) Contact angle and surface tension of different coagulation baths on liquid PVDF films; (c) Membrane gelation images for different coagulation baths<sup>[44]</sup>

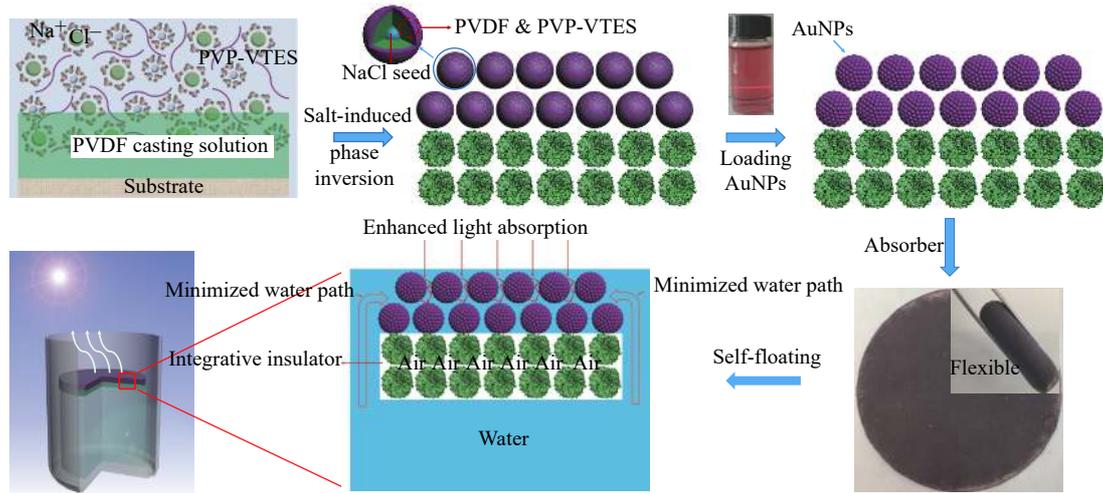


图 8 通过盐诱导相转化、PVP-VTES 的 Outside-in 迁移策略和后续负载吸光材料(AuNPs)制备一体化 PVDF 膜用于蒸汽产生的示意图(在相转化过程中, NaCl 可以作为成核剂促进上表面形成球状结构; 亲水聚合物 PVP-VTES 则迁移到球状微粒表面, 通过交联固定在膜表面; 随后, AuNPs 嵌入球状表面形成 PVDF/Au 复合膜; 一体化 PVDF 膜用于光热转化具有增强的光吸收、最小化的水通道、一体化的隔热层和自漂浮等优势)<sup>[45]</sup>

Fig. 8 Schematic of integrative PVDF membrane for solar steam generation via salt induced phase inversion, outside-in segregation of PVP-VTES and subsequent loading of light absorber(AuNPs)(The NaCl seeds promoted the formation of spherulite morphology in the top layer as nucleators during phase inversion; The hydrophilic copolymer PVP-VTES segregated onto the spherical micro-particles and immobilized via crosslinking to form a hydrogel layer; AuNPs were embedded onto hydrophilic spherical micro-particles to form a PVDF/Au hybrid membrane; The integrative PVDF membrane shows enhanced light absorption, minimized water pathway, integrative thermal insulator and self-floating advantages for solar-to-steam generation)<sup>[45]</sup>

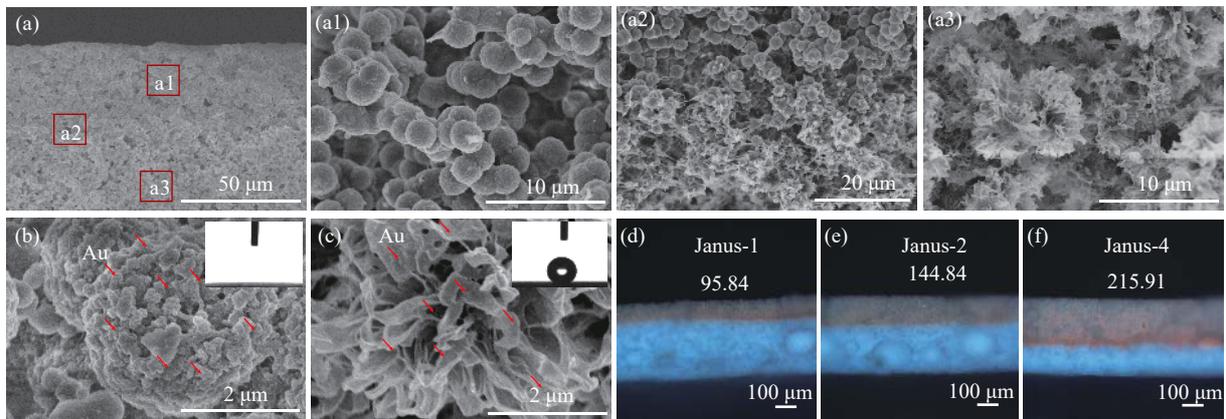


图 9 (a)具有不对称结构的异质结构膜的 SEM 图:(a1)具有球形结构的上表面、(a2)内部融合边界和(a3)具有花状结构的下表面; 负载 AuNPs 后(b)M-T 的微球和(c)M-B 的微花的放大 SEM 图;(d—f)具有球形结构的亲水层厚度随凝固浴中的停留时间延长而增加; M-1, M-2 和 M-4 分别代表液膜在凝固浴中的停留时间为 1, 2, 4 min<sup>[45]</sup>

Fig. 9 (a)SEM images of heterostructured membrane with asymmetric structure: (a1) the top layer with spherical morphology, (a2) the inter-fused boundary and (a3) bottom layer with flower-like morphology; Enlarged SEM images of (b) microspheres in M-T and (c) microflowers in M-B after loading AuNPs;(d—f) The thickness of spherical hydrophilic layer increased with the immersion time in coagulation bath: M-1, M-2 and M-4 represent the immersion time in coagulation bath for 1, 2, 4 min, respectively<sup>[45]</sup>

界面溶胀交联的策略可用于针对多种聚合物膜材料进行功能改性。聚乳酸(PLA)作为生物基聚合物具有可再生、可降解等优点, 近年来成为膜材料研究的热点。通过相转化法制备的聚乳酸微孔膜具有良好的超滤性能, 但是由于其疏水性导致膜污染; 同时结晶度比较低, 使得耐热性能差。本课题组采用  $\beta$ -环糊精作为 PLA 膜的成孔剂, 制备了具有规则孔结构的 PLA 微孔膜, 随后通过 Top-down 迁移改性方式在膜表面引入 PVP-VTES 进行亲水改性<sup>[48]</sup>。研究结果表明, 由于亲水性和表面孔隙率的提高, 该膜在保持较高截留性能的前提下, 通量可达 1 478 L/(m<sup>2</sup>·h)。同时, PVP-VTES 的引入使膜的结晶度由 9%(XRD 上几乎没有结晶衍射峰)提高到 42%(XRD 上出现了明显的结晶衍射峰), 膜的耐热性能也由文献 [49] 报道的约 60 °C 提高到约 96 °C。

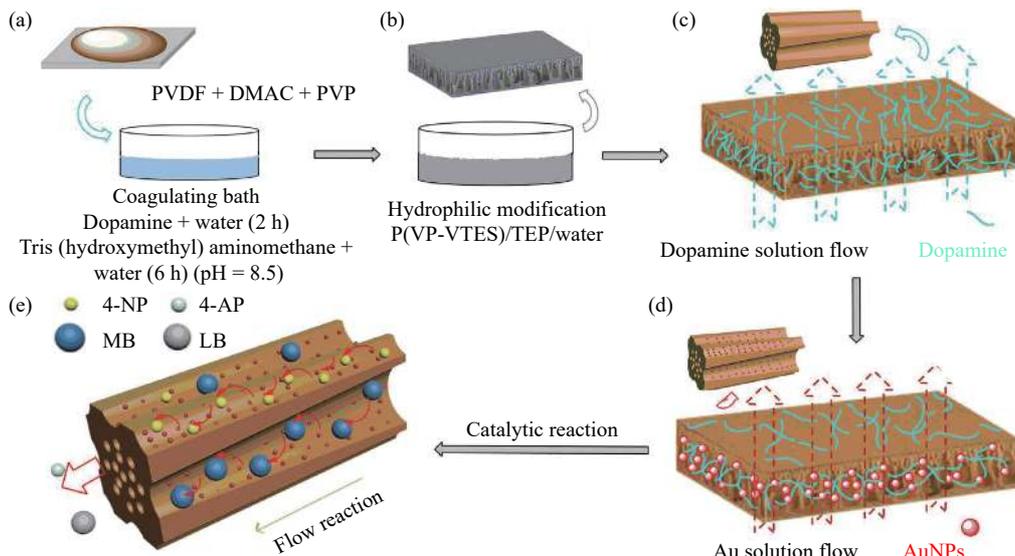


图 10 指状反应器的制备路线: (a)采用相转化法制备出具有指状孔结构的 PVDF 膜; (b)通过界面交联对 PVDF 膜进行亲水改性; (c)以流动的方式在指状孔内通入多巴胺溶液; (d)以流动的方式在指状孔内载入金纳米颗粒; (e)对硝基苯酚(4-NP)和亚甲基蓝(MB)通入指状反应器实现瞬时催化<sup>[46]</sup>

Fig. 10 The synthesis route of the finger reactor: (a) Finger-like pores based on PVDF membrane were fabricated via phase inversion; (b) Hydrophilic modification via interface crosslinking; (c) Flow through of dopamine solution inside the finger pores; (d) Flow through of AuNPs suspended solution inside the finger pores; (e) Flow and spontaneous reduction of 4-NP and MB<sup>[46]</sup>

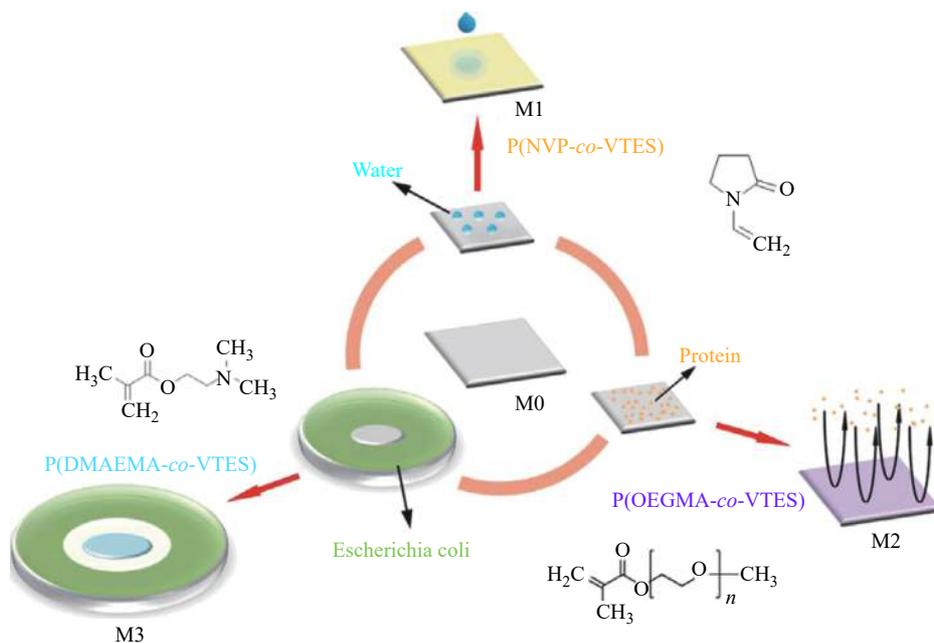


图 11 通过 Top-down 迁移及界面交联策略以实现超浸润、抗污染和抗菌性能<sup>[47]</sup>

Fig. 11 Interfacial crosslinking strategy to accomplish the superwetting, antifouling and antibacterial properties<sup>[47]</sup>

根据文献 [49] 报道, 这种现象可归因于成核和塑化两个过程: 一方面 PVP-VTЭС 引入的交联点可提供异质成核剂, 另一方面 PVP-VTЭС 结构中的 PVP 柔性链段可以作为一种增塑剂。由于耐热性能的提升, 即使该膜在 100 °C 下经过 30 min 的退火处理后, 仍保持较好的尺寸稳定性和超滤性能。

为了进一步改善 PLA 膜的生物相容性, 本课题组在用 PVP-VTЭС 改性液进行界面交联的基础上<sup>[50]</sup>, 通过 PVP 与天然水蛭素的氢键作用, 将具有抗凝效果的天然水蛭素固定在 PLA 膜表面, 从而制备出一种新型的 PLA 膜。测试结果表明所得膜具有良好的血液相容性, 透析模拟实验进一步表明, 该膜对尿素、肌酐、溶菌酶具有很好的清除率和较高的蛋白质(BSA)截留率。医学上常通过在人体内注射肝素达到抗凝的目的, 通

通过对肝素结构进行研究可以发现肝素上面含有大量的羧基和磺酸官能团。如图 12 所示, 本课题组首先合成了含有缩水甘油酯/羧基/磺酸基团的共聚物<sup>[51]</sup>, 继而通过界面微溶胀的方式在 PLA 膜表面引入具有活性链段的 P(VP-VTES-GMA), 在碱性催化条件下, 反应性环氧链段通过缩水甘油醚反应结合含有羧酸基团/磺酸基团的肝素分子从而将肝素通过化学键固定在膜表面, 与氢键作用相比该方法改性后的膜功能更稳定。

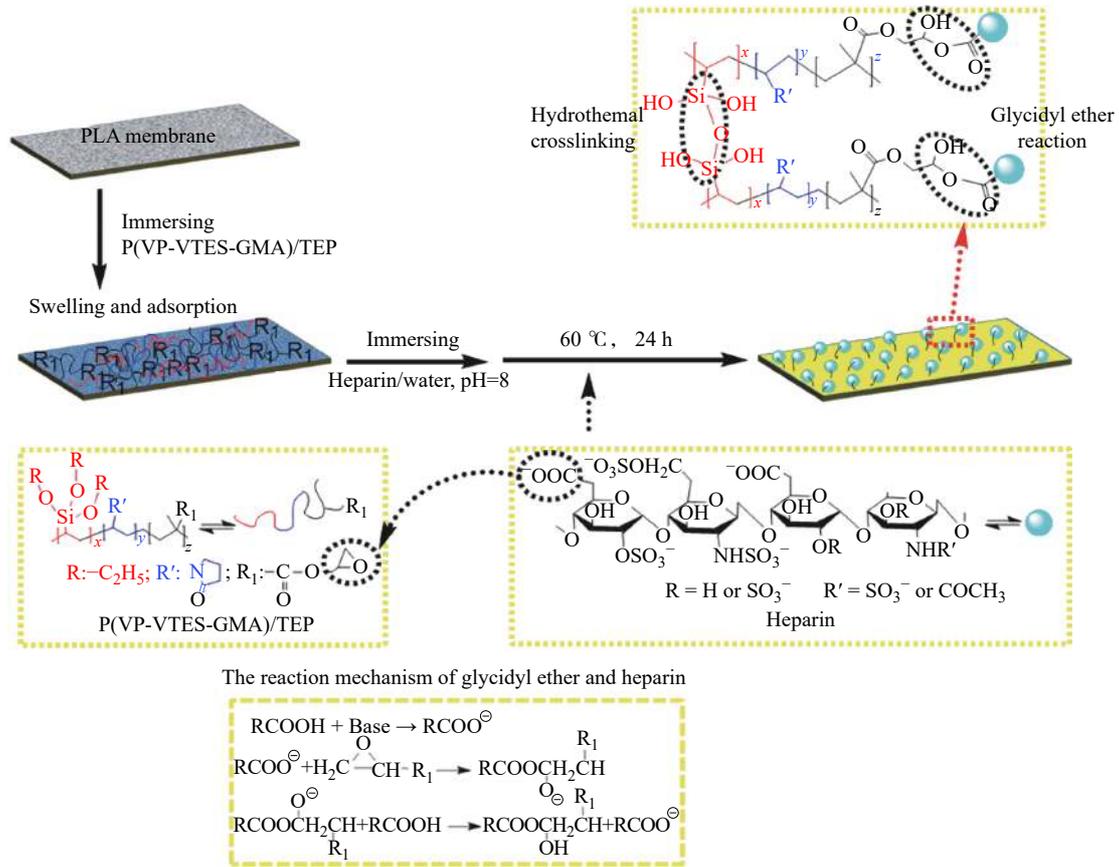


图 12 通过 P(VP-VTES-GMA) 的表面交联和缩水甘油醚反应对聚乳酸膜进行肝素化改性的示意图<sup>[51]</sup>

Fig. 12 Schematic illustration for heparinization modification of PLA membranes via surface crosslinking and glycidyl ether reaction of P(VP-VTES-GMA)<sup>[51]</sup>

由于肝素分子中起主要抗凝作用的是羧基和磺酸官能团, 我们把同样具有羧酸和磺酸官能团的聚合物称为类肝素。Qin 等<sup>[41]</sup>认为丙烯酸对抗凝血起主要作用的根本原因在于其中含有羧酸官能团。Wang 等<sup>[52]</sup>通过化学气相沉积(iCVD)的方式在 PLA 膜表面引入甲基丙烯酸(MAA)和乙二醇二丙烯酸酯(EGDA)的共聚物 P(MAA-EGDA), 实验结果进一步证明羧酸基团的引入可以明显提高膜的血液相容性。因此, 想要赋予膜更好的抗凝效果则需要在膜中引入大量的羧酸和磺酸官能团。在界面交联的基础上, 本课题组通过自由基聚合反应制备出同时含有羧酸和磺酸官能团的共聚物, 并通过界面微溶胀的方式, 将其引入 PLA 膜, 研究结果进一步表明, 磺酸根的引入使得膜的血液相容性得到明显改善, 活化部分凝血活酶时间(APTT)延长至 180.1 s<sup>[53]</sup>。Top-down 迁移及界面微溶胀交联的方式还适用于无机纳米粒子的改性<sup>[54-56]</sup>, 我们通过该方法对纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒进行改性, 将其负载在聚合物微孔膜表面构造出柔性聚合物的刚性功能表面。

更为重要的是, Top-down 迁移及界面微溶胀交联的方式可以针对临床上的血液透析器进行血液相容性改性。透析器由上万根中空纤维膜(内径约 200 μm)封装而成, 在中空纤维膜内腔的限域空间内进行均匀涂覆改性具有很大难度。我们采用流控方式将合成的高抗凝分子通过 Top-down 迁移及界面微溶胀交联的方式将其修饰固定在中空纤维膜的内壁上, 实现自抗凝透析器的制备<sup>[57]</sup>。如图 13(a)所示, 将抗凝分子溶液通过模拟透析运行方式灌入血液透析器中, 控制其流速、时间、温度等条件, 制备自抗凝透析器。改性后的透析器通过全血测试无挂血现象产生(图 13(b)), 并且随着类肝素磺酸官能团密度的提升, 也表现出优异的抗血小板黏附性能(图 13(c))。其中 M-b-90 膜表现出最佳的抗凝血性能, 活化部分凝血活酶时间超过 600 s, 凝血

酶原时间提高至 34 s, 凝血酶时间提高至 26 s, 纤维蛋白原(FIB)缩减至 140 mg/dL。在界面交联过程中, 膜内表面的孔会受溶胀时间的影响, 因此实验中对 M-b-30 膜的超滤系数、BSA 截留性能和中小分子的去除性能进行了研究, 与未改性的膜相比, M-b-30 的这 3 种性能都得到了提升。该自抗凝透析器的研制有望在以后的血液透析过程中实现少肝素或者无肝素治疗, 降低患者出血的风险, 具有潜在的临床应用价值。

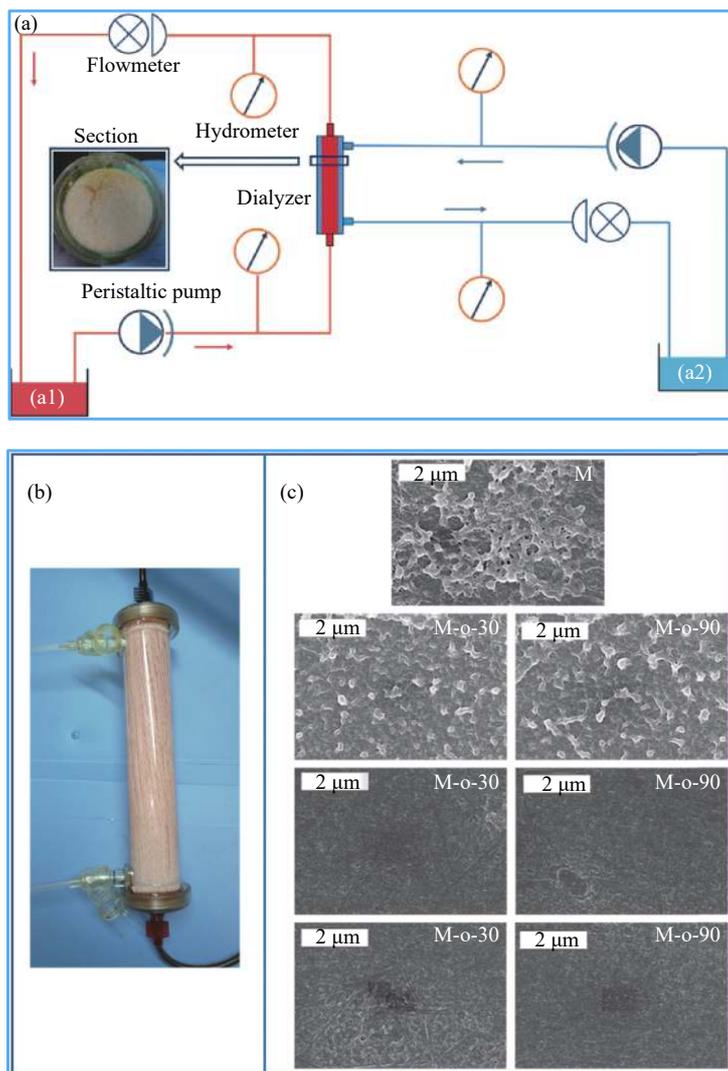


图 13 (a)模拟血液透析系统:(a1)血液储存器,(a2)透析器储液器;(b)透析器实例;(c)血小板在每个中空纤维膜的内表面上黏附的 SEM 图<sup>[57]</sup>

Fig. 13 (a)Simulated hemodialysis system:(a1)blood reservoir, (a2)dialyzer reservoir;(b)Example of dialyzer; (c)SEM graphics of platelets adhered on the inner surface of each hollow fiber membrane<sup>[57]</sup>

### 3 总 结

本文提出了“化学相转化”概念并对其内涵进行了系统阐述,即围绕相转化全过程,分别在铸膜液、凝固浴及膜表面引入功能分子,控制功能分子的迁移路径,进一步通过化学交联将其固定在膜的表/界面,从而实现了相转化聚合物微孔膜的表/界面化学功能化。其核心是围绕相转化的全过程来控制功能分子在膜及微孔表面的界面迁移及界面交联反应。根据功能分子的迁移路径具体可以分为:基于反应性铸膜液的 Inside-out 迁移及原位交联功能化策略,基于反应性凝固浴的 Outside-in 迁移及离域交联功能化策略,基于微孔膜的 Top-down 迁移及界面交联功能化策略。这 3 种改性策略既相互独立又密切相关,解决了长期操作过程中的稳定性问题。根据改性组分不同可分别赋予膜材料抗污染、超浸润、抗凝血、抗菌等性能。本课题组前期研究主要是围绕相转化全过程进行表界面化学功能改性,而功能分子的引入也会对相转化的过程产生热力学和

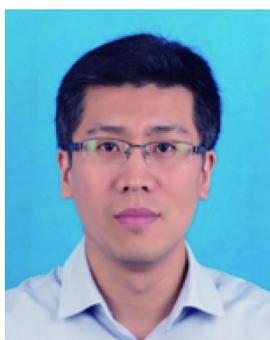
动力学方面的影响,从而影响膜的微孔结构,这也是我们下一步将要深入研究的内容,从微孔结构调控和表/界面功能化2个方面完善“化学相转化”理论,从而为高性能、多功能聚合物微孔膜的制备及其分离应用提供新的研究思路。

#### 参考文献:

- [1] LOEB Sidney, SOURIRAJAN Srinivas. High flow porous membranes for separating water from saline solutions: US, 3133137[P]. 1964-5-12.
- [2] LIU F, HASHIM N A, LIU Y, *et al.* Progress in the production and modification of PVDF membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 1-27.
- [3] YU L Y, XU Z L, SHEN H M, *et al.* Preparation and characterization of PVDF-SiO<sub>2</sub> composite hollow fiber UF membrane by sol-gel method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 337: 257-265.
- [4] HAN L, TAN Y Z, XU C, *et al.* Zwitterionic grafting of sulfobetaine methacrylate (SBMA) on hydrophobic PVDF membranes for enhanced anti-fouling and anti-wetting in the membrane distillation of oil emulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 588: 117196.
- [5] BHATTACHARYA A, MISRA B N. Grafting: A versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(8): 767-814.
- [6] 蔡颖. 超声波法在线监测聚合物微孔分离膜成形 [D]. 天津: 天津工业大学, 2011.
- [7] LI S, CUI Z, ZHANG L, *et al.* The effect of sulfonated polysulfone on the compatibility and structure of polyethersulfone-based blend membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 513: 1-11.
- [8] KIMMERLE K, STRATHMANN H. Analysis of the structure-determining process of phase inversion membranes [J]. *Desalination*, 1990, 79(2-3): 283-302.
- [9] 孙云龙, 陈昌林, 雷昆, 等. P(4-VPPS-co-DMAPS)两性离子共聚物膜的制备及表征 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(2): 181-188.
- [10] CHEN Y, LIU Q. Oxidant-induced plant phenol surface chemistry for multifunctional coatings: Mechanism and potential applications [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 570: 176-183.
- [11] NI L, MENG J, LI X, *et al.* Surface coating on the polyamide TFC RO membrane for chlorine resistance and antifouling performance improvement [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 205-215.
- [12] LE T N, AU-DUONG A N, LEE C K. Facile coating on microporous polypropylene membrane for antifouling microfiltration using comb-shaped poly(*N*-vinylpyrrolidone) with multivalent catechol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574: 164-173.
- [13] GUO H, YAO Z, WANG J, *et al.* Polydopamine coating on a thin film composite forward osmosis membrane for enhanced mass transport and antifouling performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 234-242.
- [14] XU Z, LI L, WU F, *et al.* The application of the modified PVDF ultrafiltration membranes in further purification of Ginkgo biloba extraction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 255: 125-131.
- [15] JESSWEIN I, HIRTH T, SCHIESTEL T. Continuous dip coating of PVDF hollow fiber membranes with PVA for humidification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 281-290.
- [16] 孙秀珍, 张碧珍. 壳聚糖超滤复合膜研制 [J]. *东海海洋*, 1999, 17(2): 21-25.
- [17] QIN D, LIU Z, LIU Z, *et al.* Superior antifouling capability of hydrogel forward osmosis membrane for treating wastewaters with high concentration of organic foulants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1421-1428.
- [18] WANG P, TAN K L, KANG E T, *et al.* Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 195: 103-114.
- [19] SHI J L, FANG L F, LI H, *et al.* Improved thermal and electrochemical performances of PMMA modified PE separator skeleton prepared via dopamine-initiated ATRP for lithium ion batteries [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 160-168.
- [20] WU L, SUN J, WANG Q. Poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285: 290-298.
- [21] 邵平海, 孙国庆. 聚偏氟乙烯微滤膜亲水化处理 [J]. *水处理技术*, 1995, 21(1): 26-29.
- [22] NUNES S P, PEINEMANN K V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends [J]. *Journal of Membrane Science*, 1992, 73: 25-35.
- [23] LIN D J, CHANG C L, LEE C K, *et al.* Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by

- phase inversion in water/DMSO solutions [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(10): 2407-2418.
- [24] OCHOA N A, MASUELLI M, MARCHESE J. Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 226: 203-211.
- [25] 孙漓青, 钱英, 刘淑秀, 等. 聚偏氟乙烯/磺化聚砜共混相容性及超滤膜研究 [J]. *膜科学与技术*, 2001, 21(2): 1-5.
- [26] 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]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 318: 405-412.
- [27] WANG Y Q, SU Y L, MA X L, *et al.* Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 283: 440-447.
- [28] WANG Y Q, SU Y L, SUN Q, *et al.* Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 286: 228-236.
- [29] WU H, MANSOURI J, CHEN V. Silica nanoparticles as carriers of antifouling ligands for PVDF ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 433: 135-151.
- [30] LI X, FANG X, PANG R, *et al.* Self-assembly of TiO<sub>2</sub> nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 467: 226-235.
- [31] LIANG S, XIAO K, MO Y, *et al.* A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394: 184-192.
- [32] TAO M, LIU F, XUE L. Hydrophilic poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by *in situ* polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9131-9137.
- [33] TAO M, LIU F, XUE L. Persistently hydrophilic microporous membranes based on *in situ* cross-linking [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 224-232.
- [34] ZORBA V, STRATAKIS E, BARBEROGLU M, *et al.* Biomimetic artificial surfaces quantitatively reproduce the water repellency of a lotus leaf [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4049-4054.
- [35] TAO M, XUE L, LIU F, *et al.* An intelligent superwetting PVDF membrane showing switchable transport performance for oil/water separation [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(18): 2943-2948.
- [36] GAO A, LIU F, XIONG Z, *et al.* Tunable adhesion of superoleophilic/superhydrophobic poly (lactic acid) membrane for controlled-release of oil soluble drugs [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 49-58.
- [37] WANG Y, LIN H, XIONG Z, *et al.* Investigation of abnormal thermoresponsive PVDF membranes on casting solution, membrane morphology and filtration performance [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(33): 27485-27493.
- [38] XIANG Y, WANG Y, LIN H, *et al.* Efficient separation of O/W and W/O micro-emulsion by thermally responsive superantwetting PVDF membrane [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 97: 86-95.
- [39] XIANG Y, SHEN J, WANG Y, *et al.* A pH-responsive PVDF membrane with superwetting properties for the separation of oil and water [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(30): 23530-23539.
- [40] LI T, LIU F, ZHANG S, *et al.* Janus polyvinylidene fluoride membrane with extremely opposite wetting surfaces via one single-step unidirectional segregation strategy [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29): 24947-24954.
- [41] QIN H, SUN C, HE C, *et al.* High efficient protocol for the modification of polyethersulfone membranes with anticoagulant and antifouling properties via *in situ* cross-linked copolymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 468: 172-183.
- [42] XIANG T, LUO C D, WANG R, *et al.* Ionic-strength-sensitive polyethersulfone membrane with improved anti-fouling property modified by zwitterionic polymer via *in situ* cross-linked polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 476: 234-242.
- [43] CHENG C, HE A, NIE C, *et al.* One-pot cross-linked copolymerization for the construction of robust antifouling and antibacterial composite membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(20): 4170-4180.
- [44] LI T, LIU F, LIN H, *et al.* Fabrication of anti-fouling, anti-bacterial and non-clotting PVDF membranes through one step "outside-in" interface segregation strategy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 517: 93-103.
- [45] LI T, FANG Q, LIN H, *et al.* Enhancing solar steam generation through manipulating the heterostructure of PVDF membranes with reduced reflection and conduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 17505-17515.
- [46] WANG J, WU Z, LI T, *et al.* Catalytic PVDF membrane for continuous reduction and separation of *p*-nitrophenol and methylene blue in emulsified oil solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 579-586.
- [47] WANG Y, LIN H, XIONG Z, *et al.* A silane-based interfacial crosslinking strategy to design PVDF membranes with versatile surface functions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 769-778.
- [48] XIONG Z, LIN H, LIU F, *et al.* A new strategy to simultaneously improve the permeability, heat-deformation resistance and antifouling properties of polylactide membrane via bio-based  $\beta$ -cyclodextrin and surface crosslinking [J]. *Journal of Membrane*

- Science*, 2016, 513: 166-176.
- [49] SAEIDLOU S, HUNEAULT M A, LI H, *et al.* Poly (lactic acid) crystallization [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1657-1677.
- [50] LI J, LIU F, QIN Y, *et al.* A novel natural hirudin facilitated anti-clotting polylactide membrane via hydrogen bonding interaction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 505-514.
- [51] XIONG Z, LIU F, LIN H, *et al.* Covalent bonding of heparin on the crystallized poly(lactic acid)(PLA) membrane to improve hemocompatibility via surface cross-linking and glycidyl ether reaction [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2016, 2(12): 2207-2216.
- [52] WANG H, SHI X, GAO A, *et al.* Heparin free coating on PLA membranes for enhanced hemocompatibility via iCVD [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 433: 869-878.
- [53] WANG H, LI J, LIU F, *et al.* Enhanced hemocompatibility of flat and hollow fiber membranes via a heparin free surface crosslinking strategy [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 124: 104-114.
- [54] XIONG Z, LIN H, ZHONG Y, *et al.* Robust superhydrophilic polylactide (PLA) membranes with a TiO<sub>2</sub> nano-particle inlaid surface for oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(14): 6538-6545.
- [55] XIONG Z, LIN H, LIU F, *et al.* Flexible PVDF membranes with exceptional robust superwetting surface for continuous separation of oil/water emulsions [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 14099.
- [56] ZHOU S, XIONG Z, LIU F, *et al.* Novel Janus membrane with unprecedented osmosis transport performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2): 632-638.
- [57] WANG H, HOU W, LIU F, *et al.* Preparation and evaluation of a self-anticoagulating dialyzer via an interface crosslinking approach [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 115-125.



刘富, 研究员, 博士生导师, 浙江省杰出青年科学基金获得者、中国科学院青年创新促进会优秀会员、宁波市领军拔尖人才第一层次。2007年博士毕业于浙江大学, 2008~2010年在帝国理工大学进行博士后研究, 2010年加入中科院宁波材料所, 主要研究方向: 高性能水处理膜、油水分离膜、血液净化膜及新型脱盐膜材料及膜过程。在 *Advanced Materials*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Journal of Membrane Science*, *Chemical Engineering Journal* 等发表 SCI 论文 70 余篇, SCIE 总被引 4 000 余次, 申请国家发明专利 50 件, 授权 30 件。