

仿生与生物启发膜的研究进展

彭冬冬^{1,2}, 贺明睿^{1,2}, 杨昊^{1,2}, 张蓓^{1,2}, 高博鑫^{1,2}, 范琳^{1,2},
丁鹤^{1,2}, 南延虎^{1,2}, 潘福生^{1,2}, 苏延磊^{1,2}, 吴洪^{1,2}, 姜忠义^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

[摘要] 仿生与生物启发的思想和策略在众多基础与工程科学领域取得了重要进展。研究者们通过借鉴和模仿自然界中生物材料多样的组成、精巧的结构、温和的形成过程以及强大的功能, 设计制备了多种高性能膜材料, 并将其应用于水处理、气体分离、有机小分子液体混合物分离等领域, 显示出良好的应用前景。仿生和生物启发膜主要是以细胞膜、荷叶和贻贝等为仿生原型, 以生物矿化、生物黏合和自组装等为工具, 以绿色、高效、节能为目标, 在资源、能源高效利用和可持续发展等方面会发挥越来越大的作用, 并逐步发展成为膜和膜过程领域的重要分支。本文将对仿生和生物启发膜的研究进展进行简要总结, 重点介绍抗污染膜、杂化膜和复合膜的制备与应用。

[关键词] 仿生与生物启发膜; 膜和膜过程; 表面偏析; 仿生矿化; 仿生黏合

[中图分类号] TQ028.8 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)12-0102-11

1 前言

人体中约有 10^{14} 个细胞, 每个细胞的膜面积约为 $63\ 000\ \mu\text{m}^2$, 这样细胞膜的总面积高达 $10^7\ \text{m}^2$ ^[1]。细胞膜由两性的脂质(磷脂、糖脂、胆固醇和胆固醇脂)、膜蛋白(整合蛋白、脂锚定蛋白和周边蛋白)和糖类(多糖和低聚糖)组成。细胞膜具有精巧、复杂的多级结构, 在质量传递、能量转换和信号传导中均显示出很高的选择性、传递速率和良好的可控性。这些特点虽然目前在合成膜材料中无法完全复制, 但以细胞膜为代表的生物材料, 无疑是仿生和生物启发膜的重要原型。受细胞膜组成、结构、形成过程与功能的启发, 开展膜和膜过程研究得到越来越多的关注。

仿生是指通过模仿生物体结构、功能和原理, 创造出工程应用中解决问题的模型^[2]。虽然复制和效仿自然原型是一种可行的方法, 但操作复杂, 通

常在技术实施上面临很多困难。生物启发是从生物系统中获取基本思想和准则, 解决工程应用中面临的问题, 但所采用的手段通常不同于生物原型。生物启发实现了基础科学到工程应用的过渡^[3]。无论是仿生还是生物启发, 均以自然界中的生物材料作为研究的原型。将仿生和生物启发的概念、准则、模型和设计方法引入膜和膜过程, 由天然和类天然(无机、有机或有机无机混合的)材料通过仿生和生物启发方法(生物矿化、生物黏合、自组装等), 得到具有特定结构和功能的膜材料。

仿生和生物启发膜通常具有以下特点:

1) 膜材料的构建通常在接近自然环境的温和条件(如常压、室温、水相环境)下通过自组装的方式进行。

2) 膜材料通常是具有良好加工性能、机械性能、吸湿性能、黏合性能的常用材料, 主要由元素周期表第一周期和第二周期元素组成。

[收稿日期] 2014-08-31

[基金项目] 国家杰出青年科学基金(21125627)

[作者简介] 姜忠义, 1966年出生, 男, 河北黄骅市人, 教授, 主要从事仿生与生物启发下的膜与膜过程研究; E-mail: zhyjiang@tju.edu.cn

3)膜材料具有多级结构,从分子尺度到纳米尺度、微米尺度以及宏观尺度,且具有可控的形貌、可调的表面和稳定的界面。

4)膜性能强烈依赖于膜中水含量和水状态,且可通过调节多级结构和多重选择性机制来实现膜过程的强化。

仿生和生物启发为膜技术的发展开辟了一条崭新路径。对仿生和生物启发膜的研究,将推动资源和能源的绿色、高效、可持续利用。图1所示为基于自然原型制备的不同种类先进的仿生和生物启发膜。本文对仿生和生物启发膜的研究进展进行了简要总结,针对膜和膜过程研究中的三个共性关键科学问题——膜污染、trade-off效应以及膜稳定性,分别介绍了表面偏析法、仿生矿化法和仿生黏合法三种成膜方法的自然原型和膜制备过程,并列举了所制备的仿生和生物启发膜在水处理、气体分离和有机小分子液体混合物分离方面的应用。

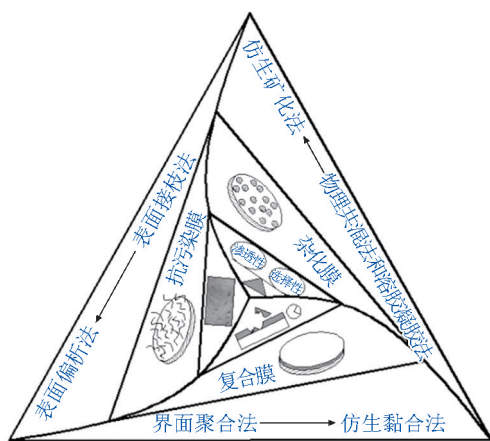


图1 仿生和生物启发膜制备方法

Fig. 1 Overview of preparation methods of biomimetic and bioinspired membranes

2 抗污染膜研究进展

2.1 研究背景

在多孔膜分离过程中,膜通量经常会发生持续的下降,其主要原因是膜污染。膜污染是指被截留的颗粒、胶粒、乳浊液、悬浮液、大分子和盐等在膜表面或膜内的(不)可逆沉积,包括吸附、堵孔、沉淀、形成滤饼等。

膜污染会改变甚至破坏膜的结构,造成严重的通量下降,导致更多的能源消耗以及频繁的膜清洗和膜更换,因此必须采取有效措施以减少膜污染。

目前减少膜污染的方法主要有以下四种:a.原料液预处理;b.膜清洗;c.选择合适的膜组件及操作条件;d.使用抗污染膜。其中,使用抗污染膜是解决膜污染问题的最根本的途径^[4]。

目前,抗污染膜的研究可分为以下两方面:一是开发新型亲水性膜材料以制备亲水膜;二是改善现有疏水高分子膜的表面性质,实现抵抗膜污染的目的^[5]。开发新型膜材料固然重要,但对现有膜材料表面改性也不失为降低膜污染的简便有效的途径。

2.2 表面偏析法成膜方法

2.2.1 表面偏析原型

表面偏析的自然原型是细胞膜和荷叶,细胞膜是由两性脂质和膜蛋白通过原位自组装过程形成高度有序的超分子体系,脂质亲水性端基磷酸胆碱(PC)位于细胞膜的最外层,可提高细胞膜表面的亲水性和抗污染性;此外,细胞膜具有亲水/疏水镶嵌的不对称结构^[6]。荷叶表面具有超疏水的特性,落在叶面上的水滴会在表面张力的作用下形成水珠,水珠滚动时会带一些灰尘污泥颗粒一起带走,达到自清洁的效果。这种现象被称为“荷叶效应”。荷叶表面的微纳双层结构和疏水性蜡质层使得荷叶表面具有超疏水性和自清洁能力^[7,8]。

2.2.2 表面偏析法

目前制备抗污染膜的主要方法是表面接枝法,表面接枝法是通过在膜表面接枝大分子链对其进行改性,从而使膜具有抗污染能力^[9]。但表面接枝法制备的抗污染膜存在改性步骤复杂、膜孔易发生堵塞、可控性差等缺点,因此需要开发一种新的膜制备及其改性方法。具有显著仿生特点的表面偏析法有望解决上述问题^[10]。

表面偏析过程实际上是一种自组装过程:两性嵌段共聚物与铸膜液混合,在相转化成膜过程中靠近界面的嵌段共聚物亲水段自发地向膜表面偏析,直至基体和刷层的化学势平衡,而疏水段通过疏水交互作用牢固地包埋在膜基质中^[11]。由表面偏析法制备的抗污染膜具有与细胞膜较为相似的特点:表面偏析膜一般由高分子材料和嵌段共聚物组成,且具有亲水/疏水镶嵌结构。

自由表面偏析法是指在膜表面引入亲水性聚合物,目的是在膜表面形成水化层,以抑制污染物附着在膜表面,构建了亲水性抗污染膜表面,从而改善膜表面的抗污染特性。Mayes等于1999年率

先提出使用自由表面偏析法制备抗污染膜^[12]。首先制备含有聚甲基丙烯酸甲酯链段(PMMA)和聚环氧乙烷链段(PEO)的两亲性梳状共聚物,将其用于聚偏氟乙烯膜的改性,增大膜表面的亲水性,使改性膜具有较好的抗污染性能。

为进一步提高膜抗污染的性能,作者所在的课题组在自由表面偏析法的基础上首次提出了强制表面偏析法。强制表面偏析法是指在膜表面引入亲水性聚合物的同时引入低表面能聚合物,因为低表面能可以削弱界面间的相互作用力,以使膜表面附着物更容易被流体剪应力除去,赋予膜表面自清洁性质,以构建两亲性抗污染、自清洁表面。Zhao等^[13]利用表面偏析法制备了基于PEO和聚二甲基硅氧烷链段(PDMS)的抗油污染膜,其中PDMS链段形成的低表面能微区,抑制了疏水油滴的团聚,边

界层中的油滴容易被流体迁移,显著降低甚至消除了可逆通量衰减;PEO链段形成的亲水微区,通过形成致密的水合层,降低了油污和膜表面的非特异性相互作用,适当的剪切力可将油滴驱除返回母液中。强制表面偏析法是自由表面偏析法的改进和提升,实现了膜表面同时具有抗污染和自清洁特性,显著提高了膜的抗污染能力。

图2是两种方法在制备抗污染膜过程的示意图。表面接枝法需要先制备出高分子基膜,然后再在基膜表面通过化学反应接枝上大分子链。而表面偏析法能够使成膜高分子和两性共聚物通过自组装的方式直接成膜,实现了成膜和两性共聚物表面富集的同时。此外,表面偏析法还可同时对膜孔进行改性,减缓了表面接枝法易造成膜孔堵塞的问题。

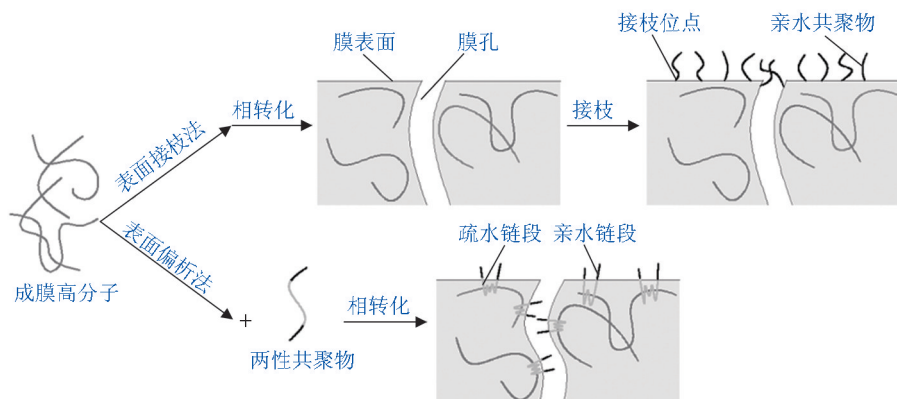


图2 表面偏析法与表面接枝法制备膜过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the process to prepare membranes via surface segregation and surface grafting

与表面接枝法相比,表面偏析法具有如下优势:a.两性共聚物改性剂的表面富集与膜的形合同时完成,无需额外的处理步骤;b.膜表面改性和膜孔改性同时进行;c.可控性强,成膜过程由热力学控制,可以灵活的调节改性膜表面的结构和组成;d.能够自我修复,在操作或清洗过程中脱落的共聚物改性剂可通过加热等途径进一步偏析实现再生。

2.3 仿生抗污染膜的应用

抗污染膜主要应用于水处理,分离过程中的主要污染物包括碳氢化合物(油)及生物类物质(蛋白质、细菌等)等。实验室中一般采用油水乳液、蛋白质水溶液及细菌悬浮液作为模拟污染体系,引入通量恢复率、通量衰减率等指数,用来评价膜的抗污染、自清洁性能^[14]。表面偏析法制备的抗污染膜

在多种应用场合均表现出优良的性能。

目前,利用自由表面偏析进行表面改性的研究已有较多报道。Wang等^[15]以聚醚砜(PES)为膜主体,两亲嵌段共聚物Pluronic(PEO-聚氧丙烯(PPO)-PEO)为表面改性剂,制备了不同类型表面偏析超滤膜。Pluronic疏水链段PPO牢固地包埋在PES基体中,而亲水链段PEO在膜表面富集,从而提高膜的亲水性和抗污染能力。通过分离特性和抗污染特性的系统研究,发现PES-Pluronic表面偏析超滤膜具有优良的抑制蛋白质吸附能力和抗污染特性,蛋白质吸附量最低可降到0,通量恢复率最高可达到89%,比空白膜高27%。Susanto等^[16]也选用Pluronic作为改性剂制备出具有高通量和亲水性的共混膜。在蛋白质静态吸附微滤实验中,随共混膜中

Pluronic 含量的增加,牛血清白蛋白在膜上的沉积量显著降低,而标准化通量(相对于纯水通量)由 20% 上升至 60%。总体上,膜的抗蛋白质的污染能力增强,蛋白质溶液透过通量增大,通量恢复率升高。Li 等^[17]首次采用原子转移自由基聚合法合成了两亲性共聚物改性剂聚偏氟乙烯-聚磺酸甜菜碱(PVDF-g-PSBMA),并将其用于制备 PVDF-g-PSBMA/PVDF 共混膜,以改善 PVDF 膜表面的亲水性和抗污染能力。通过 FTIR-ATR 红外光谱和 XPS 分析证实了 PSBMA 存在于 PVDF 膜表面。由于亲水链段 PSBMA 在膜表面的高覆盖率使得水接触角由 89° 降低到 67°,大大提高了膜的亲水性。在蛋白质静态吸附实验和动态结垢阻力实验中,牛血清白蛋白在膜上的沉积量减少,水通量的恢复率由 51.5% 上升至 81.2%。以上结果表明,膜表面的 PSBMA 链段有效地提高了膜表面的抗污染能力。

强制表面偏析法继承了自由表面偏析法的优点,在膜表面同时引入亲水性聚合物和低表面能聚合物,构建出抗污染、自清洁膜表面,进一步提高膜的应用效率。Chen 等^[18]制备五嵌段共聚物作为强制表面偏析剂,包含亲水段(聚甲基丙烯酸酯乙二醇酯,PEGMA 链段或聚[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]二甲基(3-硫代丙基)氢氧化铵内盐,PSPP 链段)及非极性低表面能疏水段(聚甲基丙烯酸六氟丁酯,PHFBM)的 CA-g-P(HFBM-PEGMA),通过强制表面偏析法,构建出亲水区/非极性低表面能微区镶嵌的非均相表面,亲水区具“污染抵御”即抗污染作用,低表面能微区具“污染释放”即自清洁作用,两种作用的协同消除膜污染。所制备的抗污染、自清洁超滤膜在处理含油污水时,同时实现了近 100% 的通量恢复率及超低通量衰减率(3.4%)。Zhao 等^[19]也利用强制表面偏析法设计制备了基于亲水段(PSPP)及低表面能疏水段(PHFBM)的多孔膜。所制备膜的表面由低表面能的两亲性离子型聚合物 P(HFBM-SPP)所覆盖,膜的抗污染能力和自清洁功能显著提高。通过调节亲水链段 PSPP 和低表面能链段 PHFBM 的膜表面覆盖率,有效抑制了膜表面结垢。在油水分离及生物分离实验中,其通量衰减率能够控制在非常低的水平,而通量恢复率接近 100%。

通过模仿细胞膜的组成、结构和功能,表面偏析膜表现出优异的抗污染能力。随着两亲性共聚物合成技术的迅速发展,表面偏析法在抗污染膜制

备中的应用将得到进一步推广。

3 杂化膜研究进展

3.1 研究背景

以高分子成膜材料为连续相、以无机填充物为分散相构成的高分子-无机杂化膜,因兼具高分子材料和无机材料的优点及两种材料混合后可能衍生出的新优点,近年来得到广泛关注和迅速发展^[20]。利用杂化膜“四多”的特征,即多重相互作用、多尺度结构、多相和多功能,协同调控膜内自由体积特性和物理化学结构,包括高分子主体区及高分子-无机界面区,可实现渗透性与选择性的同时提高,从而突破纯高分子膜普遍存在的渗透性与选择性之间此升彼降的 trade-off 效应^[21-24]。

杂化膜的传统制备方法主要有物理共混法和溶胶凝胶法。物理共混法是将已制得的无机填充物与高分子基质材料直接混合。该方法简单易行,但无机填充物尺寸较大时易产生无选择性缺陷,尺寸较小时则易发生团聚,无机填充物与高分子基质间相容性差^[25]。溶胶凝胶法是采用无机前驱体在高分子铸膜液中进行水解缩聚反应,在高分子基质中形成纳米级无机相。该方法可提高高分子相与无机相的相容性,使无机相分散更均匀,但反应条件较苛刻,通常需要强酸或强碱环境,且难以控制^[26]。寻求温和、可控、高效的制膜方法是杂化膜研究中亟待解决的问题。受自然界中生物矿化过程的启发,通过仿生矿化法制备杂化膜,可克服物理共混法和溶胶凝胶法的上述缺点,为杂化膜的制备提供新的思路^[27]。

3.2 仿生矿化法制膜

3.2.1 仿生矿化原型

自然界中,具有精巧微结构的高分子-无机混合基质材料的形成过程——生物矿化过程,为实现杂化膜中小尺寸无机粒子的制备和均匀分散提供了借鉴和启发的原型。生物矿化是指在生物体中,无机离子在某些特定有机生物大分子(矿化诱导剂)的催化和模板作用下,在有机基质中形成无机矿物的过程^[28]。在矿物沉积前期,生物体内的不溶有机质构造出一个微反应环境,并由此决定无机物的成核位置和所得矿物的功能。通过静电作用、螯合作用、氢键、范德华力等作用,无机物在有机-无机界面处成核、生长,生物体有机质对晶体的大小、形态、取向和结构进行调控,并初步组装得到亚单

元,在细胞参与下,亚单元组装形成具有多级结构的生物矿物,赋予生物体特殊的多级杂化结构、复杂的形貌、择优的晶面取向和优异的物理化学性能^[29]。例如,硅藻中的有机质——SiO₂复合多级结构赋予其较高的机械性能^[30]。

生物矿化原型为杂化材料制备提供了新的思路,由此衍生发展而来的仿生矿化法为制备高渗透性、高选择性的高分子-无机杂化膜提供了新的方法。

3.2.2 仿生矿化法

仿生矿化法利用有机诱导剂诱导无机前驱体发生矿化,使其在有机高分子成膜基质中成核、生长,形成分子或纳米水平的无机相,最终获得无机相尺寸可调且在高分子网络中均匀分散的杂化膜^[31]。无机前驱体一般为金属盐或者金属醇盐(如磷酸钙、正硅酸甲酯等),有机诱导剂一般为高分子或小分子(如明胶、鱼精蛋白、精氨酸等),二者通过螯合或静电作用紧密结合,为矿化提供了合适的位点和条件。

若成膜高分子上具有可诱导矿化的基团,高分子基质可以直接诱导无机前驱体矿化,从而原位合成无机颗粒。Pan等^[26]以明胶(GE)作为高分子膜基质材料,利用GE分子上的氨基、胍基等基团诱导硅酸钠矿化,同时固化成膜,制备出GE-SiO₂杂化膜。Choi等^[32]将静电纺丝技术与仿生矿化相结合,首先静电纺丝出带有Ca²⁺或PO₄³⁻的明胶纳米纤维(GE-Ca或GE-P)并交联成膜,再将膜浸泡于Na₂HPO₄或CaCl₂溶液中,形成GE-CaP杂化膜。上述过程中,高分子基质作为诱导剂,不仅对无机前驱体的矿化过程起催化作用,还能将无机颗粒的合成限制在高分子网络形成的微区内,以调控无机颗粒尺寸,有效防止颗粒团聚。

若成膜高分子本身不具备诱导矿化能力,通常采用在高分子上接枝可诱导矿化的官能团或在铸膜液中加入有机诱导剂的方法实现仿生矿化。其中有机诱导剂的选择至关重要,要满足以下两个基本条件:a.催化活性适中;b.与高分子基质相容。Zhang等^[33]以低分子量聚丙烯酸(PAA)对PVDF进行接枝改性,在增强其亲水性的同时,羧基与钛酸丁酯之间的作用为矿化提供了位点,从而使生成的TiO₂纳米颗粒均匀分散于膜内。Zhi等^[34]在PVDF中加入有机诱导剂PAA,并与之共混成膜,共混膜

在CaCl₂和Na₂CO₃溶液中交替浸渍数次,羧酸根与钙离子生成纳米颗粒,同时矿化过程中有机-无机离子的结合使得膜内局部Ca²⁺过饱和,CaCO₃网络的形成也使杂化膜更加致密。

由于无机前驱体发生水解缩聚的矿化过程依赖水的存在,所以仿生矿化过程一般在水溶性高分子基质中进行。对于疏水性高分子基质膜材料,可采用仿生矿化法与乳化法相结合,引入无机相。Li等^[35]向PDMS、正硅酸甲酯(TMOS)和表面活性剂组成的铸膜液中加入少量半胱胺水溶液,形成W/O型反向微乳液。在水/油界面处,亲水性的半胱胺与亲油性的硅前驱体TMOS接触,半胱胺催化诱导TMOS水解缩聚形成SiO₂,得到高性能PDMS-SiO₂杂化膜。W/O型微乳液的构建对实现疏水/亲油聚合物中的仿生矿化过程发挥了重要作用:微乳液中的水溶解矿化诱导剂,为无机前驱体发生水解反应提供水,而水/油界面为矿化过程提供了反应位点。

图3是物理共混法、溶胶凝胶法与仿生矿化法制备膜过程示意图。相较前两种方法,仿生矿化法制备的高分子-无机杂化膜在以下方面具有显著优势:无机前驱体与高分子基质间为分子级混合,高分子基质网络形成的受限空间可实现小尺寸无机粒子的原位形成和均匀分散;无机前驱体及矿化诱导剂的多样性及有机分子的模板作用可实现无机粒子尺寸、结构、化学组成及高分子-无机界面形态的调控;制备过程可在常温、常压、近中性pH条件下进行,避免了高温或强酸、强碱等苛刻条件。

3.3 仿生杂化膜的应用

目前,仿生杂化膜主要用于水处理、气体分离、渗透蒸发等膜过程,实现气体混合物、液体混合物的分离。

采用仿生矿化法制备杂化膜,增强了膜的亲水性,可用于水处理中。Liao等^[36]利用聚丙烯(PP)上接枝的PAA诱导矿化形成的PP/CaCO₃杂化膜,具有超亲水和超疏油特性。Chen等^[37]利用PAA上羧基诱导无机物矿化形成的聚丙烯腈(PAN)/CaCO₃杂化膜。CaCO₃的存在增强了膜的亲水性,Ca²⁺与-COO⁻结合影响高分子链排列,水很容易通过。当PAA含量为3.0 wt%时,PAN/CaCO₃杂化膜纯水通量提高7.1倍,并且对刚果红染料的截留率由24%提高到98%。

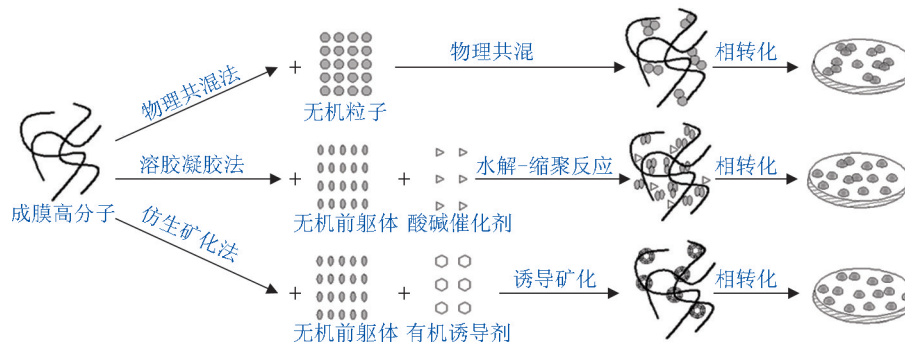


图3 物理共混法、溶胶凝胶法与仿生矿化法制备膜过程的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the process to prepare membranes via physical blending, in situ sol-gel method and biomimetic mineralization

仿生杂化膜用在气体分离方面也有很好的效果。聚乙烯醇(PVA)是优异的透水膜材料,其本身不能诱导二氧化硅的形成,而明胶作为一种众所周知的硅化诱导剂,在低含量下与PVA具有良好的相容性。Cheng等人^[38]选择明胶作为有机诱导剂,加入PVA基质中,仿生矿化法制备了PVA/GE-SiO₂杂化膜。SiO₂在膜内均匀分布,适中的自由体积孔径使膜的选择性增大。当无机前驱体硅酸钠的浓度为30 mM时,杂化膜用于丙烯脱湿的性能明显提高,渗透通量和分离因子分别为纯PVA膜的6.9倍和14.3倍。Pan等^[39]以PVA为膜主体,以鱼精蛋白为矿化诱导剂,以硅酸钠为无机前驱体,制备了PVA-SiO₂杂化膜。无机颗粒的尺寸和形貌可通过PVA交联度来调节。二氧化硅颗粒在PVA内分布均匀且尺寸均一。PVA-SiO₂/聚砜(PSF)膜用于丙烯脱湿过程具有优异的分性能,渗透通量达到 $8.99 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ (STP)/m}^2 \text{ sPa}$,分离因子大幅提高。

将仿生杂化膜应用于燃料电池中,提高了质子交换膜的阻醇及质子传导性能。Zhao等^[40]将仿生矿化法合成的羟磷灰石(BMHA)掺杂入聚壳糖(CS)中,BMHA与CS间较强的氢键作用力,赋予膜优良的热力学稳定性,同时BMHA的引入提供了质子传递位点,延长了甲醇分子扩散路径。当BMHA掺杂量达8%时,杂化膜的质子传导率相较纯CS膜提高了127%,甲醇渗透率降低了44%。

仿生矿化法是一种新颖且具有普适性的杂化膜制备方法,拓宽无机物和高分子的种类,加强杂化膜内有机-无机相界面结构的调控,进一步阐明生物矿化过程的机理将为仿生杂化膜的制备和应用提供更广阔的发展空间。

4 复合膜研究进展

4.1 研究背景

复合膜是由两种不同的膜材料,分别制成具有分离功能的活性分离层(表皮层)和起支撑作用的多孔层组成的膜,目前在工业上得到了广泛应用。为保证复合膜获得更高的通量以提高经济效益,通常尽可能降低活性分离层的厚度。但由于复合膜两层由不同材料制成,表面性质的差异和弱的界面相互作用都可能导致活性层从支撑层上剥离。加上膜在使用过程中长时间暴露于水、溶剂或其他增塑剂之中,造成膜结构恶化,活性层更容易剥离^[41],带来膜稳定性问题。

目前复合膜的制备方法主要包括界面聚合法、溶剂蒸发诱导相分离法、涂覆法、层层自组合法等,其中以界面聚合法应用较多。界面聚合法是将支撑基膜浸入含活性单体的水相中充分浸润,之后放入含另一种活性单体的有机相中,两种活泼单体在支撑基膜表面通过反应形成活性层,制备过程如图4所示。界面聚合法中,由于亲水性的水相单体常常通过物理吸附或亲水作用结合于疏水性的支撑层上,亲疏水差异使得活性层容易剥离,导致膜稳定性差。

4.2 仿生黏合法制膜

4.2.1 仿生黏合原型

自然界中存在众多生物黏合现象,其中海洋生物较为典型,如贻贝类、沙塔虫等。贻贝^[42-44]类海洋生物分泌的胶粘蛋白在海水环境下可以迅速的形成固化层,从而使其牢固地附着在各种湿表面。生物黏合过程中起到黏合作用的黏合剂一般具有多种官能团,可与不同性质的表面产生多重相互作用

(共价键、离子键、螯合、氢键、疏水作用等),达到牢固粘附的目的。

4.2.2 仿生黏合法

仿生黏合法是受自然界生物黏合现象启发,将生物黏合剂或其类似物(仿生黏合剂)引入到复合膜的制备中,利用其高强度和可控的黏合/内聚能力,增强活性层和支撑层界面相互作用,提高复合膜的结构稳定性。仿生黏合法制备复合膜的过程如图4所示:将基膜置于含仿生黏合剂的水相中浸泡形成黏合层后再放入含活性单体的水相中浸泡形成活性层;或直接将黏合剂层作为分离层。

黏合剂作为复合膜活性分离层和支撑层之间的黏合层,制备具有“三明治”结构的复合膜,利用黏合剂能够牢固附着在不同性质表面的特性,提高复合膜界面稳定性。Ma等^[45]将生物黏合剂卡波姆(CP)作为CS活性层和PAN支撑层的黏合层。CP层的引入使得活性层和分离层的最高剥离强度提高4倍,加强了复合膜的界面相互作用。

生物黏合剂大多从生物组织中提取,主要成分是蛋白质和多肽。但是直接提取天然海洋生物胶粘蛋白,不仅数量有限而且价格高昂,难以满足实际需求。当生物黏合剂提取困难或价格昂贵时,可使用具有相似结构和功能基团的仿生黏合剂进行替代。Messersmith等^[46]于2007年发现贻贝足丝分泌的黏合蛋白中的氨基和儿茶酚基团是黏合作用的主要来源,同时具有两种官能团的仿生黏合剂多巴胺(DA)具有类似黏合蛋白的性能^[46,47],能够牢固粘附于多种无机和有机材料表面。Waite^[47]于2008年对仿生黏合展开了进一步论述,提出该方法可以应用于植物科学,神经病理学和色素化学等不同的

领域。目前,国内外多个知名课题组^[46-51]对仿生黏合膜进行了深入研究。Pravin等^[52]将PES膜浸泡在DA溶液中,形成聚多巴胺(PDA)涂层作为黏合层,在此基础上制备分离层。实验表明,PDA黏合层提供了亲水和窄孔径分布的表面,利于随后的界面聚合反应,制备出高性能的复合膜。Chen等^[53]也在交联壳聚糖分离层和聚醚砜支撑层间引入PDA黏合层,T剥离实验证明黏合层的引入使支撑层和分离层的剥离强度提高6倍。

黏合剂作为复合膜黏合层对于复合膜的结构和性能具有多重作用:a.与其他层间强的相互作用有利于提高界面结构的稳定性;b.在支撑层上创建了一个具有更高相容性的表面,有利于制备出更薄的分离层^[41];c.但黏合层可能会增加渗透分子的传质阻力。

为降低黏合层可能带来的传质阻力,可将生物/仿生黏合剂直接作为分离层。选择具有良好成膜性的黏合剂,利用其黏合性和分离性能,获得高稳定性和高分离性能的复合膜。Pan等^[48]将PSF膜浸泡在DA溶液中,利用DA的黏合性和自聚合性能,在PSF多孔支撑层表面形成厚度为20nm的致密无缺陷PDA分离层。Li等^[49]也在PSF支撑层表面制备出厚度小于100nm的致密PDA分离层。Li等^[50]制备了PDA/PSF纳滤复合膜,膜亲水性得到明显改善,特别是涂布双层PDA的复合膜。复合膜在水相中表现出良好的稳定性。Sileika等^[54]以聚碳酸酯(PC)为支撑层,PDA作为活性层,利用PDA固定在PC层上并诱导银纳米粒子形成,再通过表面接枝聚乙二醇(PEG)对PDA活性层进行表面改性,所制备的复合膜具备良好的抗污染和抗菌能力。

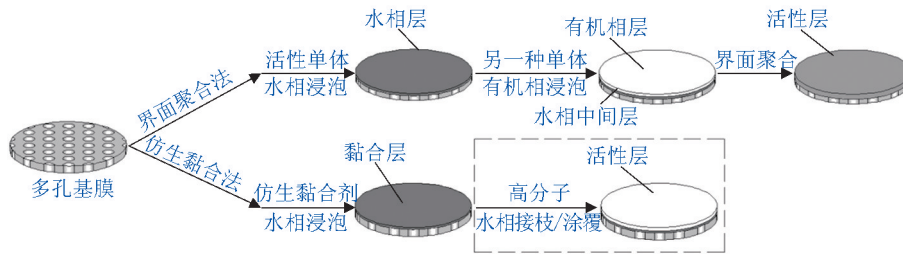


图4 仿生黏合法与界面聚合法制备膜过程的示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the process to prepare membranes via biomimetic adhesion and interfacial polymerization

与界面聚合法相比,仿生黏合法具有诸多优势:a.过程简便。仿生黏合法仅需要水相浸泡,而界面聚合法要用到水相和有机相,过程相对复

杂。b.稳定性高。生物/仿生黏合剂通过共价键等多重相互作用牢固黏合支撑层或/和分离层,作用力较强,复合膜稳定性高;而界面聚合法由于水相单

体与支撑层存在亲水性差,同时形成的分离层与支撑层间仅存在物理相互作用,界面稳定性差。c.适用范围广。生物/仿生黏合剂具有多种官能团,与不同表面产生多种相互作用,仿生黏合法几乎适用于所有种类的支撑层。

4.3 仿生复合膜的应用

仿生黏合法制备的复合膜既可以用于水处理等多孔膜分离过程,也可以用于气体分离、渗透蒸发、燃料电池等致密膜分离过程。

生物/仿生黏合剂用于微滤、超滤和纳滤膜的亲水化改性,以提高其抗污染的性能,用于水处理领域。Shao等^[55]将PDA作为黏合层,将亲水性二氧化钛(TiO_2)粒子均匀牢固地黏附到PVDF超滤膜表面,克服了PVDF膜固有的疏水性,提高了综合性能,可应用到污水处理、工业分离与净化领域。McCloskey等^[56]发现经过聚多巴胺修饰后,多种多孔膜的抗蛋白质污染性能都有所提高,经过90 min的涂覆,虽然膜的纯水通量有一定程度的下降,但牛血清蛋白在膜表面的吸附量减少了96%。

仿生黏合法制备的复合膜也适用于包括渗透蒸发、气体分离在内的小分子混合物分离。Ma等^[45]、Chen等^[53]分别采用生物黏合剂CP和仿生黏合剂PDA作黏合层用于乙醇脱水的渗透蒸发过程,虽然黏合层会增大渗透物传质阻力,但由于改善支撑层的界面性质,降低了活性分离层厚度,复合膜的分离性能得到提高。Arena等^[51]发现,经PDA修饰后的复合反渗透薄膜的支撑层,其渗透通量显著提高。这从根本上增加了“湿孔隙”,促进了水通过支持层的运输,降低了内部浓差极化。该方法制备的复合膜可以应用于渗透蒸发、正向渗透,压力渗透和直接渗透过程。Li等^[48]和Pan等^[49]在PSF支撑层上制备出PDA致密活性分离层分别用于汽油脱硫的渗透蒸发过程和丙烯气体脱除水蒸气的气体分离过程,由于PDA层的厚度低于100 nm,复合膜均表现出优异的分性能。

仿生黏合剂法也可用于质子传导膜的制备。Oh等^[57]用PDA构筑黏合层,作为磺化聚醚醚酮(sPEEK)和多孔聚四氟乙烯(PTFE)的黏合介质,提高了聚合物电解质膜燃料电池的耐久性和机械稳定性。Wang等^[58]将Nafion膜浸泡到DA溶液中,在膜表面形成一层厚度约为50 nm的PDA层。Nafion膜的相分离微区以及离子束通道都发生了改变。将该膜用于直接甲醇燃料电池发现甲醇渗透率降

低了79%,质子传导率基本保持不变,膜的综合性能提高了近5倍。

仿生复合膜作为复合膜领域的一个新的研究方向,具有广阔的发展前景。通过将生物/仿生黏合剂引入复合膜制备,来增强其界面相互作用,可制备出具有高稳定性和高分离性能的复合膜。仿生复合膜今后的研究方向在于对界面黏合机理进行深入探索,实现对界面黏合作用的理性调控,采用仿生胶粘蛋白,对黏合剂的活性位点进行调控等。

5 结语

作为一个新兴的领域,仿生和生物启发已在众多基础工程领域取得了重要进展,显示了良好的应用前景。通过模仿自然界中生物材料的组成、结构、形成过程和功能,研究者们已设计和制备出多种多样的仿生和生物启发膜,用于不同的膜过程和分离体系。本文简要介绍了仿生和生物启发膜的研究进展,针对现阶段膜技术领域存在的膜污染、trade-off效应和复合膜的稳定性三个共性关键科学问题,重点介绍了通过表面偏析法代替表面接枝法制备抗污染膜,通过仿生矿化法代替物理共混法和溶胶凝胶法制备杂化膜,通过仿生黏合法代替界面聚合法制备复合膜的研究进展,同时介绍了这些抗污染膜、杂化膜和复合膜的在水处理、气体分离、有机小分子液体混合物分离等领域的应用情况。可以预计,仿生与生物启发膜将在资源、能源高效利用和可持续发展等方面发挥更大的作用。

仿生和生物启发膜是膜和膜过程领域的重要分支,代表着未来膜技术的发展方向。为充分挖掘其存在的巨大潜力,研究者们需要在以下方面投入更大的努力:a.建立和挖掘新的生物原型,为膜研究者的模仿和启发提供更齐备的“智库”;b.对生物系统的工作原理和控制方法的理解需要深入到分子、细胞器、细胞、组织、器官和生物体等多级水平,特别是结构与功能的关系进行深入探究;c.追求更高层次的模仿,以创造出更为精细可控的多级结构;d.建立仿生与生物启发膜规模化制备技术,显著降低成本;e.仿生和生物启发的理念应广泛渗透于膜技术研究的每一个角落。仿生和生物启发膜的制备与应用研究跨越化学、材料、生物、化工等多个学科,跨越分子科学与过程工程,为实现仿生与生物启发膜和膜过程的科学发展,需要多学科和多领域的协同创新。

参考文献

- [1] Abetz V, Brinkmann T, Dijkstra M, et al. Developments in membrane research: from material via process design to industrial application [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8: 328–386.
- [2] Salta M, Wharton J A, Stoodley P, et al. Designing biomimetic antifouling surfaces [J]. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical Physical And Engineering Sciences*, 2010, 368: 4729–4783.
- [3] Vullev VI. From biomimesis to bioinspiration: what's the benefit for solar energy conversion applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2: 503–511.
- [4] Kerusha Lutchmiaha, Verliefe ARD, Roest K, et al. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review [J]. *Water Research*, 2014, 58: 179–197.
- [5] Rana D, Matsuura. Surface modification for antifouling membranes [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2448–2471.
- [6] Vermette P, Meagher L. Interactions of phospholipid- and poly(ethylene glycol)-modified surfaces with biological systems: relation to physico-chemical properties and mechanisms [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2003, 28: 153–251.
- [7] Pechook S, Pokroy B. Self-assembling, bioinspired wax crystalline surfaces with time-dependent wettability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 22: 745–795.
- [8] Feng L, Li S H, Li Y S, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857–1860.
- [9] Liu Y, Zhang S L, Wang G B. The preparation of antifouling ultrafiltration membrane by surface grafting zwitterionic polymer onto poly(arylene ether sulfone) containing hydroxyl [J]. *Desalination*, 2013, 316: 127–163.
- [10] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, et al. Science and technology for water purification in the coming decades [J]. *Nature*, 2008, 452: 301–310.
- [11] Ma X L, Su Y L, Sun Q, et al. Preparation of protein-adsorption-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface segregation of amphiphilic comb copolymer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 292: 116–140.
- [12] Hester J F, Banerjee P, Mayes A M. Preparation of protein-resistant surfaces on poly(vinylidene fluoride) membranes via surface segregation [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 1643–1650.
- [13] Zhao X T, Su Y L, Li Y F, et al. Engineering amphiphilic membrane surfaces based on PEO and PDMS segments for improved antifouling performances [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 450: 111–123.
- [14] Hester J F, Mayes A M. Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes Prepared in a single step by surface segregation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2002, 202: 119–135.
- [15] Wang Y Q, Wang T, Su Y L, et al. Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of Poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with Pluronic F127 [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 11856–11862.
- [16] Heru S, Nico S, Mathias U. High performance polyethersulfone microfiltration membranes having high flux and stable hydrophilic property [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342: 153–164.
- [17] Li J H, Li M Z, Miao J, et al. Improved surface property of PVDF membrane with amphiphilic zwitterionic copolymer as membrane additive [J]. *Applied Surface Science*. 2012, 258: 6398–6405.
- [18] Chen W J, Su Y L, Peng J M, et al. Engineering a robust, versatile amphiphilic membrane surface through forced surface segregation for ultralow flux-decline [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(1): 191–198.
- [19] Zhao X T, Chen W J, Su Y L, et al. Hierarchically engineered membrane surfaces with superior antifouling and self-cleaning properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 441: 93–101.
- [20] Merkel T C, Freeman B D, Spontak R J, et al. Ultra-permeable, reverse-selective nanocomposite membranes [J]. *Science*, 2002, 296(5567): 519–541.
- [21] Lin H, Van W E, Freeman B D, et al. Plasticization-enhanced hydrogen purification using polymeric membranes [J]. *Science*, 2006, 311(5761): 639–681.
- [22] Park H B, Jung C H, Lee Y M, et al. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions [J]. *Science*, 2007, 318: 254–262.
- [23] Li Y F, He G W, Wang S F, et al. Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10058–10077.
- [24] Zhou H L, Shi R H, Jin W Q. Novel organic-inorganic pervaporation membrane with a superhydrophobic surface for the separation of ethanol from an aqueous solution [J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 127: 61–69.
- [25] Hoang V T, Serge K. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 4980–5028.
- [26] Pan F S, Cheng Q L, Jia H P, et al. Facile approach to polymer-inorganic nanocomposite membrane through a biomimetic mineralization-inspired process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 357(1–2): 171–177.
- [27] Roth K M., Zhou Y, Yang W J, et al. Bifunctional Small Molecules are biomimetic catalysts for silica synthesis at neutral pH [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127 (1): 325–330.
- [28] Mann S. Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry [J]. *Nature*, 1993, 365: 499–505.
- [29] Mann S. *Biomineralization: Principles and Concepts In Inorganic Materials Chemistry* [M]. USA: Oxford University Press, 2002.
- [30] Mark H. Diatoms, biomineralization processes, and genomics [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108: 4855–4874.
- [31] Xu A W, Ma Y R, Coelfen H. Biomimetic mineralization [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(5): 415–449.
- [32] Choi M O, Young-Jin K. Fabrication of gelatin/calcium-phosphate composite nanofibrous membranes by biomimetic mineralization [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2012, 50(5): 1188–1194.
- [33] Zhang F, Zhang W B, Yu Y, et al. Sol-gel preparation of PAA-g-PVDF/TiO₂ nanocomposite hollow fiber membranes with extremely high water flux and improved antifouling property [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 432: 25–32.
- [34] Zhi S H, Wan L S, Xu Z K. Poly(vinylidene fluoride)/poly(acrylic acid)/calcium carbonate composite membranes via mineralization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 144–154.
- [35] Li B, Liu W P, Wu H, et al. Desulfurization of model gasoline by bioinspired oleophilic nanocomposite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415: 278–287.
- [36] Liao K, Ye X Y, Chen P C, et al. Biomimetic mineralized polypropyl-

- ene/CaCO₃ composite nonwoven meshes for oil/water separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(4): 39897.
- [37] Chen X N, Wan L S, Wu Q Y, et al. Mineralized polyacrylonitrile-based ultrafiltration membranes with improved water flux and rejection towards dye [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 441: 112–119.
- [38] Cheng Q L, Pan F S, Chen B, et al. Preparation and dehumidification performance of composite membrane with PVA/gelatin-silica hybrid skin layer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 363(1-2): 316–325.
- [39] Pan F S, Jia H P, Cheng Q L, et al. Bio-inspired fabrication of composite membranes with ultrathin polymersilica nano-hybrid skin layer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1–2): 119–126.
- [40] Zhao Y N, Jiang Z Y, Xiao L L, et al. Chitosan membranes filled with biomimetic mineralized hydroxyapatite for enhanced proton conductivity [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 187: 33–38.
- [41] Zhao J, Zhao X T, Jiang Z Y, et al. Biomimetic and bioinspired membranes: Preparation and application [J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39: 1668–1720.
- [42] Lin Q, Gourdon D, Sun C J, et al. Adhesion mechanisms of the mussel foot proteins mfp-1 and mfp-3 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2007, 104(10): 3782–3786.
- [43] Dalsin J L, Messersmith P B. Bioinspired antifouling polymers [J]. *Materials Today*, 2005, 8(9): 38–46.
- [44] Deacon M P, Davis S S, Waite J H, et al. Structure and mucoadhesion of mussel glue protein in dilute solution [J]. *Biochemistry*, 1998, 37(40): 14108–14112.
- [45] Ma J, Zhang M H, Wu H, et al. Mussel-inspired fabrication of structurally stable chitosan/polyacrylonitrile composite membrane for pervaporation dehydration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 348: 150–159.
- [46] Lee H, Dellatore S M, Miller W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings [J]. *Science*, 2007, 318: 426–456.
- [47] Waite J H. Surface chemistry: mussel power [J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 8–9.
- [48] Pan F S, Jia H P, Qiao S Z, et al. Bioinspired fabrication of high performance composite membranes with ultrathin defect-free skin layer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 341: 279–285.
- [49] Li B, Liu W P, Jiang Z Y, et al. Ultrathin and stable active layer of dense composite membrane enabled by poly(dopamine) [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 7368–7374.
- [50] Li X L, Zhu L P, Jiang J H, et al. Hydrophilic nanofiltration membranes with self-polymerized and strongly adhered polydopamine as separating layer [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2012, 30: 152–163.
- [51] Arena J T, McCloskey B, Freeman B D, et al. Surface modification of thin film composite membrane support layers with polydopamine: Enabling use of reverse osmosis membranes in pressure retarded osmosis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375: 55–62.
- [52] Pravin G I, Wook C, Kee H K, et al. Synthesis, characterization and surface modification of PES hollow fiber membrane support with polydopamine and thin film composite for energy generation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 243: 137–146.
- [53] Chen J, Chen X, Yin X, et al. Bioinspired fabrication of composite pervaporation membranes with high permeation flux and structural stability [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 287: 51–59.
- [54] Tadas S, Sileika H K, Piotr M, et al. Antibacterial performance of polydopamine-modified polymer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3: 4602–4610.
- [55] Shao L, Wang Z X, Zhang Y L, et al. A facile strategy to enhance PVDF ultrafiltration membrane performance via self-polymerized polydopamine followed by hydrolysis of ammonium fluotitanate [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 461: 10–21.
- [56] McCloskey B D, Park H B, Ju H, et al. Influence of polydopamine deposition conditions on pure water flux and foulant adhesion resistance of reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration membranes [J]. *Polymer*, 2010, 51: 3472–3485.
- [57] Oh K H, Choo M J, Lee H, et al. Mussel-inspired polydopamine-treated composite electrolytes for long-term operations of polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 14411–14798.
- [58] Wang J T, Xiao L L, Zhao Y N, et al. A facile surface modification of Nafion membrane by the formation of self-polymerized dopamine nano-layer to enhance the methanol barrier property [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192: 336–343.

Research progress in biomimetic and bioinspired membranes

Peng Dongdong^{1,2}, He Mingrui^{1,2}, Yang Hao^{1,2}, Zhang Bei^{1,2},
Gao Boxin^{1,2}, Fan Lin^{1,2}, Ding He^{1,2}, Nan Yanhu^{1,2},
Pan Fusheng^{1,2}, Su Yanlei^{1,2}, Wu Hong^{1,2}, Jiang Zhongyi^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

[**Abstract**] Biomimetics and bioinspiration strategy has achieved important advances in many fundamental and engineering science areas. A variety of biomimetic and bioinspired membranes with high performance have been designed and prepared by imitating the different compositions, delicate structures, mild formations and exceptional functions of biological materials in nature. These membranes have found broad applications in water treatment, gas separation and organic liquid mixture separation. Through imitating or inspired by the prototypes of cell membrane, lotus leaf and mussel, biomimetic and bioinspired membranes are fabricated by biomineralization, bioadhesion, and self-assembly methods to achieve the goal of green, high-efficiency and energy-saving. These membranes will play more and more important roles in efficient use and sustainable development in resources and energy, and is going to be an important branch in membrane and membrane process. This article will briefly summarize the recent progress in biomimetic and bioinspired membranes, especially the preparation and application of antifouling membranes, hybrid membranes and composite membranes.

[**Key words**] biomimetic and bioinspired membranes; membrane and membrane process; surface segregation; biomineralization; bioadhesion

(上接93页)

Fundamental and application of amphiphilic copolymers in high performance MF/UF membranes

Zhu Baoku, Cui Yue, Wang Jun, Wang Nachuan,
Yao Zhikan, Zhu Liping

(Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, ERC of Membrane and Water Treatment, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[**Abstract**] To produce high performance polymer microfiltration/ultrafiltration (MF/UF) membranes with lower production cost, the amphiphilic copolymers and their corresponding blend membrane were presented and investigated. A series of amphiphilic copolymers with different compositions and sequence structures were synthesized via living radical polymerization. The synthesized copolymers were blended into various membranes via phase inversion process. It was found that, during the phase inversion process, amphiphilic copolymer migrated spontaneously to the membrane surface, resulting the enrichment of hydrophilic components in surface layer. This hydrophilic layer provided the membranes with improved hydrophilicity and fouling resistance. Meanwhile, the better compatibility between polymer base and hydrophobic components prevented the loss of amphiphilic copolymers in real application of the blend membranes. Based on the fundamental in structures and properties of the blend membranes, large-scale preparation of amphiphilic polymers and corresponding MF/UF blend membranes were achieved. The produced blend microporous membranes have been widely used in various areas including water purification, wastewater treatment and medical filtering, etc.

[**Key words**] amphiphilic copolymers; blend porous membrane; surface enrichment; hydrophilicity; anti-fouling