

岑奇杭, 刘彦伶, 夏圣骥. 磺酸基改性聚酰胺薄层复合膜的研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(3):18-27, 173.

CEN Q H, LIU Y L, XIA S J. Research progress of polyamide thin film composite membranes modified by sulfonic acid groups[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(3):18-27, 173.

磺酸基改性聚酰胺薄层复合膜的研究进展

岑奇杭, 刘彦伶*, 夏圣骥

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 近年来,聚酰胺薄层复合(TFC)膜已被广泛应用于各种水处理领域,进一步改善膜的渗透分离性能及抗污染能力具有重要意义。磺酸基团具有良好的亲水性和电负性,已通过多种方法用于聚酰胺膜的改性,可实现膜性能的显著提升。文中回顾了近年来关于磺酸基改性聚酰胺膜的研究进展,将改性途径分为掺杂界面聚合、直接界面聚合和界面聚合后修饰,分别阐述了磺酸基改性膜的效果及机制,比较分析了不同改性方法的特点,并对未来的研究方向提出了展望。

关键词 磺酸基 聚酰胺薄层复合膜 界面聚合 表面改性 抗污染

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)03-0018-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.03.003

Research Progress of Polyamide Thin Film Composite Membranes Modified by Sulfonic Acid Groups

CEN Qihang, LIU Yanling*, XIA Shengji

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract In recent years, polyamide thin film composite (TFC) membranes have been widely used in various fields of water treatment. It is of great significance to further improve membrane permeability, selectivity and anti-fouling properties. Due to the high hydrophilicity and electronegativity, sulfonic acid group has been used to modify polyamide membranes through various methods, which can achieve significant enhancement in membrane performance. This article summarizes the research progress of modify ployamide membranes modified by sulfonic acid groups by dividing the modification methods into blending interfacial polymerization, direct interfacial polymerization and post-treatment modification. The efficiency and mechanism of membrane modification with sulfonic acid groups are discussed, and the characteristics of different modification methods are compared. Finally, the future research direction of membrane modification by sulfonic acid groups is also prospected.

Keywords sulfonic acid group polyamide thin film composite membrane interfacial polymerization surface modification anti-fouling

随着经济社会的迅速发展,水资源的污染和短缺问题愈发受到人们的重视,成为了限制国民经济可持续发展的一项重要挑战。相比于其他处理技术,膜分离技术具有稳定的分离效果以及环境友好、使用灵活、占地面积小等优点,近年来在水处理领域

得到了广泛的应用^[1]。目前商品化的纳滤(NF)、反渗透(RO)和正渗透(FO)膜大多是薄层复合(TFC)结构,其聚酰胺分离层的渗透性能普遍优于相同情况下致密皮层非对称结构(ISA)的膜,且具有良好的分离性能、较高的机械强度以及较宽的温度和pH耐受范围^[2]。进一步提高聚酰胺TFC膜的渗透截留性能有助于在更低的能耗下实现更高的产水效率,满足更多样的分离需求以及日益严格的水质标准。同时,针对实际应用中普遍存在的膜污染问题,提升膜的抗污染性能有助于维持膜工艺的稳定运行,延长膜使用寿命^[3-4]。因此,聚酰胺复合膜的优

[收稿日期] 2022-07-15

[基金项目] 国家重点研发计划(2021YFC3200805)

[作者简介] 岑奇杭(1998—),男,硕士,研究方向为纳滤膜制备改性,E-mail:cenqihang@tongji.edu.cn。

[通信作者] 刘彦伶(1993—),女,助理教授,研究方向为膜法水处理技术,E-mail:liuyanling@tongji.edu.cn。

化制备和改性已成为研究热点。

传统 TFC 膜的聚酰胺分离层一般由二胺单体哌嗪(PIP)或间苯二胺(MPD)与酰氯单体均苯三甲酰氯(TMC)通过界面聚合反应合成。为了提升聚酰胺膜的性能,研究者^[5]开发了多种制膜策略和改性手段。其中,在聚酰胺分离层中引入磺酸基的研究逐渐增多,其优势在于:一方面,磺酸基具有优良的亲水性,能够促进水分子的传输,提升膜的渗透性能,同时增强膜的抗污染能力^[6];另一方面,磺酸基能够增强膜的负电性,提升膜对硫酸盐、硅酸盐等二价阴离子盐的截留以及对负电性有机污染物的排斥,同时促进钙、镁等硬度离子的透过,有助于实现选择性分离并缓解膜表面结垢。

为了在 TFC 膜的分离层中引入磺酸基团,常用的改性途径包括掺杂界面聚合、直接界面聚合以及界面聚合后修饰^[7],如图 1 所示。前两种改性途径

都是对界面聚合过程进行调控,用磺酸基单体部分或者完全取代水相中常规的 PIP 或 MPD 单体,与有机相中的 TMC 单体进行界面聚合反应,制得含有磺酸基的膜分离层;界面聚合后修饰则是在界面聚合反应完成后,对已生成的聚酰胺层进行磺酸基改性处理,通常也被称为膜表面改性^[8]。文献已报道用于磺酸基改性聚酰胺膜的部分代表性单体如表 1 所示。严格而言,在 TFC 膜的任何位置引入磺酸基,均可称作磺酸基改性,但本文综述的改性研究主要针对聚酰胺分离层,目的是在膜分离层中引入可解离的磺酸基团,因而,通过磺酸基改性膜支撑层^[9]或者引入含磺酸基的中间层结构^[10]等少量研究不在本文探讨范围之内。本文将依次介绍通过上述 3 种改性方法将磺酸基引入聚酰胺膜的研究成果,归纳磺酸基改性前后膜的性能变化与内在机理,分析不同改性方法的特点,并对未来相关科学研究的开展提出建议。

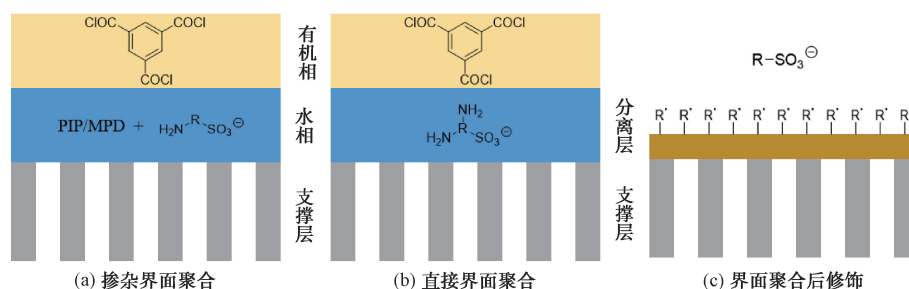


图 1 磺酸基改性 TFC 膜的常用途径示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of TFC Membrane Modification by Sulfonic Acid Groups

表 1 代表性磺酸基单体

Tab. 1 Typical Monomers of Sulfonic Acid Groups

改性途径	单体名称	单体结构	文献
掺杂界面聚合	间苯二胺-5-磺酸(SMPD)		[11]
	3-氨基-1-丙磺酸(APA)		[12]
	2-氨基苯酚-4-磺酸(APS)		[13]
	2,5-二氨基苯磺酸(DABS)		[14-16]

(续表1)

改性途径	单体名称	单体结构	文献
掺杂/直接界面聚合	2,2'-双磺酸联苯胺(BDSA)		[17-20]
直接界面聚合	4,4'-二氨基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(DSDA)		[21]
	4,4'-二氨基二苯醚-2,2'-二磺酸(ODADS)		[20]
	4,4'-(乙烷-1,2-二氨基)二苯磺酸(EDBSA)		[22]
	2,5-双(4-氨基苯氧基)苯磺酸钾(BABPS)		[23]
掺杂/直接/后修饰	N-氨基哌啶丙基磺酸盐(AEPPS)		[24-30]
掺杂/后修饰	3-(4-(2-((4-氨基苯基)氨基)乙基)吗啉-4-鎓)丙基-1-磺酸盐(PPD-MEPS)		[31-32]

1 掺杂界面聚合

掺杂界面聚合是应用最多的磺酸基改性方式^[7],操作简便且效果显著,通过在二胺单体水溶液中额外加入磺酸基单体,随后与酰氯单体进行界面聚合反应来实现聚酰胺分离层改性。

利用磺酸基的强亲水性提升膜的渗透性能是磺酸基改性研究的主要目的之一。曹震等^[33]在MPD水溶液中分别引入两种磺酸基单体的三乙胺盐,与TMC进行界面聚合,制备得到的含有游离磺酸基的TFC-RO膜与未掺入磺酸基单体的对照膜相比,水通量提升20%以上,同时脱盐率保持不变。Zhou等^[11]以MPD和SMPD(单体结构如表1所示)为水相单体制备RO膜,发现随着水相溶液中SMPD含量的增加,膜材料的吸水性能增强,水通量从20 L/(m²·h·MPa)提高到28 L/(m²·h·MPa),NaCl截留率仅从98.9%略降至98.3%。Chen等^[34]设计合成了带有胺基的磺化聚芳醚砜(SPES-NH₂),将其掺入MPD水相以制备高通量RO膜。得益于SPES-NH₂

刚性聚合物主链导致的低交联度和磺酸基团带来的强亲水性,改性后膜的水通量从19 L/(m²·h·MPa)显著提高至26 L/(m²·h·MPa)。Liu等^[35]设计合成了两种新型磺化芳香二胺单体,制备得到了高通量NF膜并用于染料分离。结果表明,改性膜的亲水性和电负性均显著提升,通量增长50%以上,对染料罗丹明B的截留率基本保持不变(约86%),对负电性甲基橙的截留率略微上升。在上述报道中,磺酸基改性后TFC膜的通量增幅普遍达到了40%左右,同时膜的截留性能基本未受影响,表明磺酸基掺杂改性在优化膜渗透分离性能方面具有显著效果。

在提升膜分离选择性方面,Wang等^[12]选用链状单体APA(单体结构如表1所示)掺杂改性,强化了NF膜对单价盐NaCl和二价盐Na₂SO₄的选择分离性能。包括APA在内的磺酸基单体普遍为强极性分子,在有机正己烷相中溶解度较低,扩散速率和反应活性均弱于常规的PIP和MPD单体,导致生成

的膜分离层交联度有所降低^[7,20,34]。因而随着 APA 的掺入, NF 膜分离层的孔径不断增大, 截留分子量 (MWCO) 从 465 Da 增加到最大 740 Da, 同时磺酸基的强电负性使得膜表面 Zeta 电位显著降低, 二者协同作用导致最优改性膜对 NaCl 的截留率下降而对 Na₂SO₄ 的截留率提升, 相应的 NaCl/Na₂SO₄ 选择系数从 4.9 增长至 18.6。Liu 等^[13] 选用 APS (单体结构如表 1 所示) 掺杂界面聚合制备了疏松 NF 膜, 膜交联度的下降使得 TMC 单体未参与反应的酰氯基团增多, 从而使膜表面羧基密度增大, 与引入聚酰胺层的磺酸基协同增强了膜的负电性, 同时使膜表面更加光滑, 从而显著增强了膜的抗污染性能。Wei 等^[14] 选用 DABS (单体结构如表 1 所示) 制备了强负电性 NF 膜, 由于磺酸基在酸性环境下能够充分解离, 改性膜的表面在 pH 值为 2.5 时依旧带负电, 而单独 PIP 制得的对照膜显著带正电 (Zeta 电位为 50 mV)。由于这一特性, 改性膜具有在酸性工业废水中有效去除 Cr(VI) 的能力, 在 pH 值为 4 时对 Cr(VI) 的截留率最高可达 70%, 远高于对照膜的截留效果 (低于 50%)。上述研究结果表明, 磺酸基掺杂改性对膜表面负电荷密度的提升效果显著, 可强化膜滤过程中的荷电效应, 从而实现膜的选择性分离以及对负电性物质的高效截留。

同种磺酸基单体的掺入还可用于获得不同的膜性能, 除了上述利用 DABS 实现酸性废水除 Cr(VI) 外, DABS 单体的掺入还可以显著提升膜抗污染能力。Akbari 等^[15] 通过掺杂 DABS 来制备新型高通量抗污染 NF 膜。得益于磺酸基的强亲水性, 改性膜的通量达到了 204 L/(m²·h·MPa), 较对照膜增长 34.2%, 且在膜污染测试后, 水力清洗对膜通量的恢复率 (FRR) 从 53.5% 提升至 84.7%。Mankol 等^[16] 同样采用 DABS 提升膜抗污染性能, 针对海水淡化中 RO 膜的结垢和有机污染问题进行了研究。相较于单独 MPD 制得的对照膜, 磺酸基改性膜表面更光滑, 负电性和亲水性更强, 从而使膜表面与硅酸盐和牛血清蛋白 (BSA) 之间的亲和力显著降低。因此, 与对照膜相比, 改性膜在硅结垢和复合污染条件下的通量下降率 (FDR) 分别从 31.4% 和 35.1% 降至 19.1% 和 25.9%。

除了常规的磺酸基阴离子单体外, TFC 膜的掺杂界面聚合改性还常用到同时含有阳离子基团的磺酸基两性离子单体。这类单体也具有强亲水性, 但

整体呈电中性, 同时兼具阳离子基团的抗菌能力^[7], 适合制备能够有效抵抗膜污染 (包括生物污染) 的高通量聚酰胺膜。安全福团队^[24-29] 设计合成了一种两性离子单体 AEPPS (分子结构如表 1 所示), 并利用其开展了多项膜改性研究。将 AEPPS 掺入 PIP 水溶液中与 TMC 界面聚合制得的 NF 膜, 其亲水性与对照膜相比显著提高 (接触角从 40° 降至 10°), 膜的渗透分离性能及抗菌、抗污染能力均得到了明显提升^[24]。随后, 该团队^[27] 通过优化界面聚合过程中 AEPPS 的含量、TMC 浓度以及热处理温度等因素, 制备了一种高通量抗污染 RO 膜, 其通量提升幅度超过 80%, 同时截盐率仍高于 98%; 以单宁酸 (TA) 和海藻酸钠 (SA) 为模型污染物时, AEPPS 改性 RO 膜的 FRR 分别为 99% 和 94%, 远高于对照膜的 93% 和 77%。此外, Li 等^[31] 也设计合成了含有磺酸基和氨基的对苯二胺衍生物 PPD-MEPS, 单体结构如表 1 所示。利用该单体制得的新型 NF 膜表面电负性略微增强, 水通量提升 45%, 同时对 BSA 的抗污染性能显著提高。由此可见, 磺酸基两性离子单体掺杂改性能够显著提升膜的渗透性能及对多种有机污染物的抵抗能力, 但单体强电负性的缺失可能会限制相应改性膜在抵抗硅结垢等方面的应用。

最新的磺酸基掺杂界面聚合研究通过进一步改变水相单体的种类来优化 TFC 膜的性能, 拓宽磺酸基改性的研究思路。例如, 段龙繁等^[30] 将两性离子单体 AEPPS 掺入到一种特殊的端氨基超支化聚酰胺 (NH₂-HBPA) 水溶液中, 与 TMC 界面聚合以改善这类超支化 NF 膜的性能。Galagedara 等^[36]、程俊伟等^[37] 分别将常用的纳米材料氧化石墨烯和介孔分子硅进行磺化处理, 掺杂引入界面聚合过程, 进一步提高了改性复合膜的亲水性和抗污染性能。Maalige 等^[38]、Shamaei 等^[39] 分别采用了天然纳米材料膨润土和废弃纳米材料木质素, 对其进行磺化处理并掺入聚酰胺层, 制得了具有高渗透性、低操作压力、可抵抗各种实际工业污染物的高性能膜, 实现了资源的可持续利用。Park 等^[40] 将磺酸基单体和磺胺一起掺入 PIP 水溶液, 与 TMC 界面聚合制备的新型 NF 膜兼具良好的耐酸性能和渗透性能。由此可见, 磺酸基改性能具有很强的灵活性, 能与各类新型单体与材料联用, 实现对聚酰胺膜性能的协同调控。

综上, 在磺酸基掺杂界面聚合改性过程中, 由于

常规二胺单体 PIP/MPD 的存在,形成的膜分离层不易出现缺陷或截留性能过差的现象,同时混合在二胺水溶液中的磺酸基单体由于其较低的扩散速率和反应活性,适当降低了膜的交联度,从而导致了通量的提升、膜表面粗糙度的下降和羧基密度的增加,对小分子溶质的截留率可能略微下降。交联引入聚酰胺的磺酸基利用其亲水性促进了水分子的传输及对疏水性污染物的排斥,能够进一步提升膜渗透性能和抗污染性能;同时其电负性强化了膜滤过程中的荷电效应,有助于实现膜对负电性物质的高效截留。

2 直接界面聚合

直接界面聚合改性是指以含双氨基的磺酸基单体作为唯一的水相单体合成膜分离层。相比于掺杂界面聚合,由于不受传统二胺单体的竞争影响,直接界面聚合方法理论上能在聚酰胺层中引入更高含量的磺酸基团,最大程度发挥单体效果。然而,磺酸基单体的强极性、低扩散速度及反应活性易导致制得的 TFC 膜过于疏松(选择性较低)^[7],对单体结构设计和反应条件优化提出了挑战。

已有一些研究对磺酸基单体的掺杂界面聚合与直接界面聚合进行了比较。除了采用上述磺酸基单体 DABS 掺杂界面聚合制备强负电性 NF 膜外^[14],朱宝库团队^[21]还选用双磺酸基单体 DSDA(单体结构如表 1 所示)通过直接界面聚合方法制备了新型 NF 膜,与 DABS 掺杂改性膜相比,DSDA 直接改性膜在低 pH 条件下带有更多的负电荷,在酸性废水中除 Cr(VI)的能力更强,但其 MWCO 扩大到了 DABS 掺杂改性膜的 2 倍(约 1 000 Da)。此外,Rezania 等^[41]设计合成了一种含有磺酸基团的大体积二胺二醇(SDA),分别通过直接和掺杂界面聚合方法制备抗污染 NF 膜。结果显示,SDA 直接聚合膜的电负性、亲水性、通量以及抗污染性能均优于 SDA/PIP 掺杂改性膜,但膜结构相对疏松,表面存在大量空隙,对 Na₂SO₄ 的截留率较低(86%)。主要原因是磺酸基单体之间存在较大斥力,无法形成足够致密的聚酰胺分离层,而 PIP 单体的加入可缓解这种斥力,提高分离层交联度,使 SDA/PIP 膜表面更加均匀且光滑,Na₂SO₄ 截留率高达 97%,但渗透性能和抗污染性能则有所下降。上述研究表明,相较于掺杂界面聚合,直接界面聚合能更大程度发

挥磺酸基的亲水性和电负性,但制得的膜在交联度和致密性方面可能存在不足,溶质截留效果有待提高。加入 PIP 或 MPD 单体进行掺杂界面聚合,或将本身具有高反应活性的水相单体(如聚乙烯亚胺、多巴胺)进行磺化处理直接界面聚合^[42-43],能够有效提高膜致密程度,但会部分损失磺酸基改性膜的高渗透性和抗污染性能。

由于不受常规二胺单体的干扰,采用直接界面聚合方法更易进行磺酸基改性机理的探究,更能反映磺酸基单体分子结构对于改性膜性能的影响。磺酸基的引入普遍能够提高膜的亲水性、负电性和抗污染性能,且引入量越多,理论上膜性能提升幅度越大。然而,多项研究表明,在引入带有两个强极性磺酸基的 BDSA 单体(单体结构如表 1 所示)后,改性膜的渗透性能有所提升,但表面性质改善效果不佳。Baroña 等^[17]选用 BDSA 掺杂界面聚合制备 RO 膜,膜的水通量达到 22 L/(m²·h·MPa),较对照膜提升近 60%,但膜表面负电荷密度变化不大。Huang 等^[18]使用 BDSA 单体制备中空纤维 NF 膜,发现以 BDSA 为唯一水相单体制得的膜交联度过低,加入 PIP 单体后最优膜的 Na₂SO₄ 截留率达到了 95.5%,通量较对照膜提升近 80%,但两种改性膜的亲水性和抗有机污染性能均不如对照膜。为了解析这一现象,王连军队^[19]利用耗散粒子动力学(DPD)方法,对 BDSA 直接界面聚合制备的高通量疏水 NF 膜进行了模拟。研究发现,聚合过程中 BDSA 单体的脂肪链部分扩散速率高,进入有机相快,而强极性的磺酸基倾向于留在水相当中,导致形成的膜表面被含有疏水苯环的刚性聚合物主体所覆盖,呈现出磺酸基被包埋在内的囊腔结构。这种特殊结构导致 BDSA 制备的膜表面亲水性和负电性较低,但处于囊腔内部的磺酸基仍然能够促进水分子传输,使膜具有良好的渗透性能,同时还能通过静电排斥作用强化对无机盐和负电性有机物的截留。

为了进一步探究磺酸基改性膜的性能及机理,王连军队借助分子动力学模拟,设计合成了多种具有特定结构的磺酸基单体,并通过直接界面聚合方法制备了一系列新型磺化聚酰胺膜,发现基于分子设计可以很好地调控膜的理化性质。其中,Hu 等^[22]制备了 EDBSA-RO 膜用于在海水淡化中截留中性硼分子(EDBSA 的单体结构见表 1),再次观察到磺酸基在分离层内部的包埋现象。该膜的接触角

远高于 MPD 对照膜,表面 Zeta 电位与聚醚砜基底接近,但得益于囊腔内高密度磺酸基的螯合作用,膜对硼的去除率从 70% 显著提高到 90.6%。然而,Lü 等^[23]制备的 BABPS-NF 膜则观察到磺酸基集中在膜表面的现象(BABPS 的单体结构见表 1),膜亲水性较强,且随着 BABPS 浓度的增加而显著提升,同时渗透及抗污染性能较好。通过分子动力学模拟发现,水分子在 BABPS 改性膜中的扩散系数比磺化对照膜高出 21%。为解析上述两种单体导致的相反的膜表面特性,Hu 等^[20]分别使用 BDSA 单体和增加一个醚键的 ODADS(单体结构见表 1)单体直接界面聚合制膜,发现相较于 BDSA 膜,ODADS 膜的亲水性和负电性显著增强,抗污染性能提升,同时分离层厚度增加,通量降低,截盐能力增强。通过 DPD 模拟发现,ODADS 单体中醚键的存在提高了相应聚合物链的灵活性与溶解度,使得聚合物倾向于均匀分布在有机相中且聚合反应更为完全,从而形成了磺酸基聚集在膜表面的致密聚酰胺分离层,膜的表面性质得到优化但渗透性能略有下降。随后,为了提升除硼 RO 膜的通量,Yao 等^[44]设计了比 EDBSA 单体多带一个刚性苯环的双磺酸基单体,制得的 RO 膜分离层自由体积增加,保持较高硼截留率的同时显著提升了膜渗透性能。Zheng 等^[45]设计了较 EDBSA 多带 4 个具有强空间位阻甲基的大体积磺酸基单体,同样增加了聚酰胺层的自由体积,提升了膜通量。由此可见,通过调控界面聚合过程进行磺酸基改性时,膜分离层结构和表面性质与磺酸基单体的分子结构密切相关,其合理设计对于获得理想的膜性能、满足特定的应用需求至关重要。

除了掺杂界面聚合外,安全福团队也采用直接界面聚合方法开展了多项两性离子单体改性研究。Weng 等^[26]分别使用 AEPPS 单体及其磺化处理前的单体氨基乙基哌嗪(AEP)直接界面聚合制备 NF 膜,与 PIP 制备的对照膜相比,AEP 膜的亲水性较差,而多含一个磺酸基的两性离子单体 AEPPS 使膜具有更优的润湿性能,再次证明了磺酸基的强亲水性。该团队^[28]也利用 AEPPS 单体直接界面聚合制备了超亲水抗菌 NF 膜,与对照膜相比通量提升幅度达 85%,且对红霉素的截留率为 96.5%,能够实现低浓度红霉素进料液的富集浓缩。Mi 等^[46]选用两性离子单体制得的 NF 膜兼具高染料截留率(99.9%)和低 NaCl 截留率(14.3%),二者选择性高

达 857,同时具有良好的抗污染性能。Wu 等^[29]进一步添加相转移催化剂西曲溴铵(CTAB)强化 AEPPS 单体的界面传质,制得的无缺陷聚酰胺 NF 膜可用于一价盐/抗生素的选择性分离。由此可见,磺酸基两性离子单体直接界面聚合改性同样能够显著提升膜的渗透及抗污染性能。此外,借助两性离子特性实现的无机盐(NaCl)与有机物(染料、抗生素等)选择性分离,有助于从含盐废水中浓缩回收原料,促进资源的循环利用。

综上,直接界面聚合方法能够形成完全由磺酸基单体与 TMC 交联构成的均匀聚酰胺层,磺酸基的强极性与其间的强斥力易导致分离层的交联度较低。相较于同种单体掺杂界面聚合制得的膜,直接界面聚合得到的聚酰胺层更疏松的同时磺酸基含量更高,使得膜具有更高的负电性、亲水性、水通量以及抗污染性能,但截留性能相对较差。然而,过强的极性也可能导致部分单体在界面聚合过程时,磺酸基团滞留在水相中从而被界面处形成的刚性聚合物主链所覆盖,从而导致形成的膜表面疏水且负电性较弱。

3 界面聚合后修饰

对商品膜或已合成聚酰胺层的 TFC 膜进行表面改性可称为界面聚合后修饰,分为表面接枝和表面涂覆。在现有的磺酸基表面改性研究中,大多采用表面接枝的方法,而采用涂覆方法的相对较少^[47-48]。相较于前两种磺酸基单体参与界面聚合过程的改性方法,表面接枝是在已经聚合完成的聚酰胺层上进行,除了极少数的特殊嵌入式后修饰手段外^[49],引入膜的均为暴露在膜表面的游离磺酸基,因而避免了界面聚合改性中膜的交联度过低以及磺酸基被包裹在膜分离层内部等情况。同时,由于改性膜的分离层结构可基本保持不变,仅通过磺酸基进行膜表面性质调控,该方法更有利于开展对照试验和机理研究,证实膜表面引入磺酸基(部分取代原有羧基)带来的性能优势。然而,相比于只需改变水相溶液组分的界面聚合改性方法,界面聚合后修饰需要增加额外的制膜步骤,操作更为复杂。

膜表面接枝可通过激活引发自由基使单体或聚合物与膜表面相连,激活方法包括使用等离子体或高能紫外光、表面原子转移自由基聚合(SI-ATRP)、酶引发和氧化还原引发等^[50]。Li 等^[51]采用甲醛活

化和铈[Ce(IV)]诱导的简易两步表面改性法,将含有磺酸基的两性离子链状单体接枝到自制的聚酰胺NF膜表面,发现改性膜表面更加光滑、致密且亲水。得益于表面性质的改善以及接枝长链所带来的空间位阻,膜的抗污染性能显著增强,盐截留率小幅提升,但通量有所下降。Guo等^[52]采用SI-ATRP法在聚酰胺膜表面接枝两性离子单体,制备了具有可调(接枝密度及长度)两性离子层的抗污染NF膜。其中,高密度短链层显著增强了膜的亲水性,低密度长链层的亲水性略低但改性膜的通量更大,同时长链压缩所导致的空间位阻赋予了该改性膜与亲水膜表面相当的抗污染性能。Guan等^[53]采用两种不同的接枝方法对商品RO膜表面进行磺酸基改性,均有效提高了膜的亲水性和负电性,膜渗透性能仅略微下降,对于无机硅结垢和SA有机污染的抵抗能力均显著提升,最优改性膜对应的FRR分别为92.5%和88.4%。Mushtaq等^[54]采用SI-ATRP法在市售RO膜表面接枝磺酸基单体,发现改性膜亲水性显著改善,致使通量提升约25%,可抵抗99%的细菌(大肠杆菌和金黄色葡萄球菌)黏附,从而有效缓解膜生物污染。上述研究表明,磺酸基接枝能够有效改善膜的表面性质,提升膜抗污染能力及对负电物质的截留,同时接枝长链单体产生的空间位阻还能进一步强化膜对污染物的排斥,但由于膜表面额外引入了一层化学物质,可能会增加膜的传质阻力从而导致渗透通量降低。

除了上述通过引发自由基的接枝方法外,更简便的一种膜表面接枝方法为二次界面聚合(SIP),即利用界面聚合后初生态膜表面的残余酰氯基团,将磺酸基单体通过酰胺化反应引入到膜表面。尽管和掺杂界面聚合方法类似,都是利用PIP或MPD与TMC界面聚合生成常规聚酰胺层,通过TMC的酰氯基团与磺酸基单体上的氨基反应实现改性,但SIP法是在已经形成的聚酰胺层上进行表面修饰,避免了掺杂方法中磺酸基单体对界面聚合过程的干扰和引起的分离层交联度下降等问题。Shan等^[32]将界面聚合后的初生态TFC-RO膜与两性离子单体PPD-MEPS的水溶液接触实现SIP接枝,由于酰胺键的形成速率高于酰氯基团的水解速率,单体接枝率达到53%。与选用同种单体进行掺杂改性的研究^[31]相比,两种方法均显著提升了膜的亲水性、渗透性以及抗污染性能。但在脱盐能力方面,SIP改

性前后膜的NaCl截留率几乎不变,而掺杂改性导致膜截留率下降近一半。Mi等^[25]通过SIP方法将两性离子单体AEPPS接枝到NF膜表面,膜的通量从47 L/(m²·h·MPa)提升到96 L/(m²·h·MPa),同时对Na₂SO₄的截留率依旧高于99.5%,对于BSA造成的膜污染,FRR高达95.5%。Wang等^[55]利用磺酸基单体对FO膜进行SIP表面接枝改性,发现膜的亲水性、电负性均有所增强,通量提升至对照膜的2倍,同时没有牺牲选择性。此外,Xu等^[56]将多种分别含有磺酸盐和羧酸盐的链状单体通过SIP接枝到FO膜表面,其中以牛磺酸钠接枝改性的膜性能最佳,分离层更加致密,亲水性显著增强(接触角从63°降至35°),通量提升33%的同时,截盐率也有小幅提升,且SA污染后的FDR较对照膜降低46%。上述研究表明,通过SIP接枝磺酸基可显著改善TFC膜表面性质,提升渗透和抗污染性能,同时还能保留甚至进一步提升膜截留能力。然而,在使用水溶液进行接枝时,初生态膜表面的酰氯基团不可避免会部分水解变为羧基,从而导致磺酸基单体接枝率受限,因此,改性条件和接枝效率还有待进一步优化。

为了比较膜表面酸性基团种类对膜性能的影响,验证磺酸基相比于羧基的优势,研究者也利用表面接枝技术开展了大量研究。Zhou等^[57]设计了一种新型的简易开环接枝法,在NF膜表面接枝了5种分别含有磺酸基和羧基且长度不一的两性离子链。结果显示,磺酸链对膜表面亲水性和润湿性的提升效果普遍优于羧酸链,相应膜的渗透性能也更高。在Xu等^[56]采用SIP接枝多种酸性基团的研究中,当仅有阴离子基团不同时,未改性膜、羧基和磺酸基改性膜的接触角依次为63°、45°和35°,膜的渗透性能依次增大,证实了磺酸基比羧基具有更强的亲水性能。Guan等^[53]通过活化RO膜表面原有的羧基将磺酸基单体羟胺-O-磺酸(HOSA)接枝在膜表面,通过膜表面元素分析发现,共价结合的HOSA有效取代了聚酰胺层的羧基,提升了膜对硅结垢和有机污染的抵抗能力,表明磺酸基较羧基能赋予膜更强的抗污染性能。

综上,界面聚合后修饰能够在膜表面接入游离磺酸基,利用磺酸基的特性直接强化膜的亲水性和负电性,结合接枝长链压缩所导致的对污染物的空间位阻排斥,大幅提升膜的抗污染性能。同时,由于

几乎不对膜原有分离层的结构造成影响,膜的截留性能基本保持不变,对负电性物质的截留率因道南效应的强化还能有所上升,但是在膜表面额外引入了一层结构,膜的传质阻力往往会增加,从而导致渗透通量降低(尤其是接枝密度较高的情况下)。然而,使用界面聚合后修饰中的 SIP 法接枝磺酸基单

体时,初生态膜表面的水解可导致聚酰胺层致密性的小幅下降,结合接枝引入的磺酸基和水解增加的羧基所提供的强亲水性,能够在优化膜表面性质的同时,实现膜渗透性能的进一步提升。表 2 综合对比了上述 3 类磺酸基改性途径的原理、优缺点、效能及作用机理。

表 2 磺酸基改性途径对比

Tab. 2 Comparison of Modification Approaches by Sulfonic Acid Groups

改性途径	制膜方法	优势	不足	改性效能	改性机理
掺杂界面聚合	磺酸基单体作为额外水相单体与酰氯单体反应引入膜中	操作简便,性能稳定	聚酰胺层交联度降低,膜孔径增大	渗透性能↑; Na ₂ SO ₄ /NaCl 截留性能↓; 抗污染性能↑	聚酰胺层整体致密,磺酸基交联部分疏松;磺酸基强亲水性促进水分子传输,强电负性增强静电排斥作用
直接界面聚合	磺酸基单体单独作为水相单体与酰氯单体界面聚合形成分离层	最大程度发挥磺酸基特性	改性膜易存在缺陷	渗透性能↑↑; Na ₂ SO ₄ /NaCl 截留性能↓; 抗污染性能↑↑	聚酰胺层相对疏松且均匀,机理类似掺杂界面聚合,但磺酸基作用程度更强
界面聚合后修饰	磺酸基单体与表面活性位点反应引入膜中	聚酰胺层结构基本不变,磺酸基集中在表面	接枝效率有待提升,膜表面传质阻力增加	渗透性能↓(SIP 改性↑); Na ₂ SO ₄ /NaCl 截留性能↑↑; 抗污染性能↑↑	聚酰胺层整体致密,表面磺酸基结合大量水分子促进渗透,提供负电位点强化截留

注:—↑表示不变或提升;—↓表示不变或下降;↑表示提升;↓表示下降;↑↑表示大幅提升。

4 总结与展望

由于磺酸基具有高亲水性和强极性,使用磺酸基单体对聚酰胺复合膜进行改性能够促进聚酰胺层的水分子传输以及适当降低膜交联度,实现膜渗透性能的大幅提升(普遍增幅为 40%~50%,最高可达 300%^[57]),同时通过提高表面亲水性,增强膜的抗有机污染能力。除了两性离子单体及部分刚性大分子磺酸基单体外,大多数磺酸基改性膜的表面负电性显著增强,能够实现对硫酸盐、磷酸盐、Cr(VI)及负电性有机物等溶质的有效截留。在海水淡化和地下水软化等应用中,膜表面负电性的增强可通过排斥硅酸盐、促进 Ca²⁺ 透过,以缓解膜结垢污染,提升处理效率。在工业废水及饮用水处理中,磺酸基改性膜适当减弱的空间位阻效应和更强的道南效应,有助于提高对不同溶质(如有机物 and 无机盐)的选择性分离性能,从而实现低浓度原料液的浓缩或去除有机污染物的同时保留饮用水中的矿物元素。除了改性效果显著、应用潜力大之外,聚酰胺膜的磺酸基改性还十分灵活,可使用多样的磺酸基单体和丰富的改性手段最大程度发挥磺酸基的优势,同时还能通过分子设计来进一步调控改性膜的理化性质。例如,同时含有阳离子基团的两性离子单体能够赋予膜抗菌性能,表面接枝磺化分子链能够利用空间

位阻强化抗污染能力等。未来关于磺酸基改性膜的研究可从以下几方面开展。

(1)采用计算化学方法(密度泛函计算、分子动力学模拟等),在微观层面研究改性过程中磺酸基单体反应速率、接枝效率以及改性后膜表面磺酸基、羧基与污染物的相互作用等问题。在保障膜分离层交联度的基础上,进一步增加磺酸基团的引入比例和效率,同时深入阐明磺酸基提升膜性能的机理,从而更大程度改善膜性能。

(2)除了使用单一的磺酸基改性方法外,着眼于多种磺酸基改性策略的综合利用,或是结合其他膜改性手段(如引入磺化纳米材料),实现不同技术方法的优势互补,对聚酰胺膜的性能进行协同调控,实现膜性能的进一步提升。

(3)在现有研究关注较多的膜透水性能提升及抗污染能力增强之外,更多地面向具体的膜处理应用需求,定向设计调控膜孔径及电荷性质,进一步挖掘磺酸基改性聚酰胺复合膜在实现高效选择性分离、资源回收等方面的潜力。

参考文献

[1] 蔡璇. 饮用水深度处理技术研究进展及应用现状[J]. 净水技术, 2015, 34(s1): 44-47.
CAI X. Research and application of advanced treatment process

- in drinking water treatment [J]. *Water Purification Technology*, 2015, 34(s1): 44-47.
- [2] 陈家岭. 我国反渗透膜材料研究现状[J]. *净水技术*, 2011, 30(3): 34-37.
CHEN J L. A survey of materials research of reverse osmosis (RO) membrane at home [J]. *Water Purification Technology*, 2011, 30(3): 34-37.
- [3] WANG K P, WANG X M, JANUSZEWSKI B, et al. Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships [J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51(2): 672-719.
- [4] ZHAO S F, LIAO Z P, FANE A, et al. Engineering antifouling reverse osmosis membranes: A review [J]. *Desalination*, 2021, 499: 114857. DOI: 10.1016/j.desal.2020.114857.
- [5] 田家宇, 常海霖, 高珊珊, 等. 基于界面聚合技术的复合纳滤膜研究进展[J]. *净水技术*, 2020, 39(10): 86-93, 180.
TIAN J Y, CHANG H L, GAO S S, et al. Research progress of composite nanofiltration (NF) membrane based on interfacial polymerization technology [J]. *Water Purification Technology*, 2020, 39(10): 86-93, 180.
- [6] 苏洁, 相波, 李义久. 聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜化学法亲水改性技术[J]. *净水技术*, 2011, 30(1): 62-66.
SU J, XIANG B, LI Y J. Chemical modification and hydrophilicity improvement for polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane [J]. *Water Purification Technology*, 2011, 30(1): 62-66.
- [7] 彭华文, 赵强. 离子单体界面聚合制备纳滤膜的研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 213-225.
PENG H W, ZHAO Q. Recent progress in ionic monomers for the preparation of nanofiltration membranes by interfacial polymerization [J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(6): 213-225.
- [8] 张瑞君, 松苏, 高珊珊, 等. 聚酰胺复合膜后处理改性的技术进展与研究展望[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(1): 160-167.
ZHANG R J, SONG S, GAO S S, et al. Technical progress and research perspectives of polyamide thin film composite membrane post-treatment modification [J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(1): 160-167.
- [9] WANG K Y, CHUNG T S, AMY G. Developing thin-film-composite forward osmosis membranes on the PES/SPSf substrate through interfacial polymerization [J]. *AIChE Journal*, 2012, 58(3): 770-781.
- [10] DENG M, PEI T F, GE P, et al. Ultrathin sulfonated mesoporous interlayer facilitates to prepare highly-permeable polyamide nanofiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 652: 120507. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120507.
- [11] ZHOU Y, YU S C, LIU M H, et al. Polyamide thin film composite membrane prepared from *m*-phenylenediamine and *m*-phenylenediamine-5-sulfonic acid [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 270 (1/2): 162 - 168. DOI: 10.1016/j.memsci.2005.06.053.
- [12] WANG B, ZHAO D S. Polyamide layer sulfonation of a nanofiltration membrane to enhance perm-selectivity via regulation of pore size and surface charge [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(10): 4041-4051.
- [13] LIU L X Y, ZUO X T, HE J J, et al. Fabrication and characterization of 2-aminophenol-4-sulfonic acid-integrated polyamide loose nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119867. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119867.
- [14] WEI X Z, GAN Z Q, SHEN Y J, et al. Negatively-charged nanofiltration membrane and its hexavalent chromium removal performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 475-483. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.06.051.
- [15] AKBARI A, ALIYARIZADEH E, ROSTAMI S M M, et al. Novel sulfonated polyamide thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux and anti-fouling properties [J]. *Desalination*, 2016, 377: 11 - 22. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.025.
- [16] MANKOL V, HAO Z, ZHAO S, et al. Sulfonated reverse osmosis membrane fabricated with comonomer having excellent scaling and fouling resistance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(7): 3095-3104.
- [17] BAROÑA G N B, LIM J, JUNG B. High performance thin film composite polyamide reverse osmosis membrane prepared via *m*-phenylenediamine and 2,2'-benzidinedisulfonic acid [J]. *Desalination*, 2012, 291: 69 - 77. DOI: 10.1016/j.desal.2012.02.001.
- [18] HUANG B Q, XU Z L, DING H, et al. Antifouling sulfonated polyamide nanofiltration hollow fiber membrane prepared with mixed diamine monomers of BDSA and PIP [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(89): 56629-56637.
- [19] HU J H, LÜ Z W, XU Y Z, et al. Fabrication of a high-flux sulfonated polyamide nanofiltration membrane: Experimental and dissipative particle dynamics studies [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 505: 119 - 129. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.01.034.
- [20] HU J H, LIU Y, CAO X Z, et al. A comprehensive physico-chemical study on the molecular structure effects of sulfonated polyamide thin-film composites [J]. *Molecular Systems Design & Engineering*, 2017, 2(1): 57-66.
- [21] YU W H, GAN Z Q, WANG J R, et al. A novel negatively charged nanofiltration membrane with improved and stable rejection of Cr(VI) and phosphate under different pH conditions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 639: 119756. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119756.

- [22] HU J H, PU Y L, UEDA M, et al. Charge-aggregate induced (CAI) reverse osmosis membrane for seawater desalination and boron removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 1–7. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.053.
- [23] LÜ Z W, HU J H, ZHENG J F, et al. Antifouling and high flux sulfonated polyamide thin-film composite membrane for nanofiltration[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(16): 4726–4733.
- [24] AN Q F, SUN W D, ZHAO Q, et al. Study on a novel nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 171–179. DOI: 10.1016/j.memsci.2012.12.043.
- [25] MI Y F, ZHAO Q, JI Y L, et al. A novel route for surface zwitterionic functionalization of polyamide nanofiltration membranes with improved performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 490: 311–320. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.04.072.
- [26] WENG X D, JI Y L, ZHAO F Y, et al. Tailoring the structure of polyamide thin film composite membrane with zwitterions to achieve high water permeability and antifouling property [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(120): 98730–98739. DOI: 10.1039/C5RA18640D.
- [27] MA R, JI Y L, WENG X D, et al. High-flux and fouling-resistant reverse osmosis membrane prepared with incorporating zwitterionic amine monomers via interfacial polymerization [J]. *Desalination*, 2016, 381: 100–110. DOI: 10.1016/j.desal.2015.11.023.
- [28] WENG X D, JI Y L, MA R, et al. Superhydrophilic and antibacterial zwitterionic polyamide nanofiltration membranes for antibiotics separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 122–130. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.02.070.
- [29] WU B, WANG N X, LEI J H, et al. Intensification of mass transfer for zwitterionic amine monomers in interfacial polymerization to fabricate monovalent salt/antibiotics separation membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 643: 120050. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.120050.
- [30] 段龙繁, 邓慧宇, 陈庆春, 等. AEPPS 对超支化聚酰胺纳滤膜性能的影响 [J]. *精细化工*, 2020, 37(3): 590–597.
- DUAN L F, DENG H Y, CHEN Q C, et al. Effect of N-aminoethyl piperazine propane sulfonate on the performances of hyperbranched polyamide nanofiltration membrane [J]. *Fine Chemicals*, 2020, 37(3): 590–597.
- [31] LI S L, SHAN X Y, ZHAO Y F, et al. Fabrication of a novel nanofiltration membrane with enhanced performance via interfacial polymerization through the incorporation of a new zwitterionic diamine monomer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(45): 42846–42855.
- [32] SHAN X Y, LI S L, FU W M, et al. Preparation of high performance TFC RO membranes by surface grafting of small-molecule zwitterions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 608: 118209. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118209.
- [33] 曹震, 田欣霞, 李浩, 等. 高通量海水淡化反渗透膜制备研究 [J]. *水处理技术*, 2017, 43(10): 11–15.
- CAO Z, TIAN X X, LI H, et al. Research on preparation of high-flux RO seawater desalination membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(10): 11–15.
- [34] CHEN G, LI S H, ZHANG X S, et al. Novel thin-film composite membranes with improved water flux from sulfonated cardo poly(arylene ether sulfone) bearing pendant amino groups [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 310(1/2): 102–109. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.039.
- [35] LIU Y, ZHANG S L, ZHOU Z, et al. Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394/395: 218–229. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.12.045.
- [36] GALAGEDARA Y R, GIMHANI M, PERERA N, et al. Development of sulfonated graphene oxide polyamide thin-film composite membranes for forward osmosis [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2018, 136: 111–119. DOI: 10.5004/dwt.2018.23237.
- [37] 程俊伟, 黄明琴, 高智席, 等. 介孔分子硅剂改善茶浓缩膜结构特性应用研究 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(4): 61–65.
- CHENG J W, HUANG M Q, GAO Z X, et al. Study on the application of mesoporous molecular silicon for the structural characteristics improvement of tea concentrated membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(4): 61–65.
- [38] MAALIGE R N, ARUCHAMY K, MAHTO A, et al. Low operating pressure nanofiltration membrane with functionalized natural nanoclay as antifouling and flux promoting agent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 821–830. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.087.
- [39] SHAMAEI L, KARAMI P, KHORSHIDI B, et al. Novel lignin-modified forward osmosis membranes: Waste materials for wastewater treatment [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(47): 15768–15779.
- [40] PARK H M, TAKABA H, LEE Y T. Preparation and characterization of TFC NF membrane with improved acid resistance behavior [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 616: 118620. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118620.
- [41] REZANIA H, VATANPOUR V, SHOCKRAVI A, et al. Study of synergetic effect and comparison of novel sulfonated and carboxylated bulky diamine-diol and piperazine in preparation of negative charge NF membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 284–296. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.043.

(下转第 173 页)

- 程, 2018(14): 131–133.
- HU X J. Application analysis of MBR process in wastewater treatment plant[J]. *China Plant Engineering*, 2018(14): 131–133.
- [15] 刘焘, 党朝华. MBR 工艺在污水处理厂提标改造中的工程应用[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(24): 92–94.
- LIU T, DANG Z H. Application of MBR for upgrading and reconstruction of WWTP[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(24): 92–94.
- [16] 宋磊. 污水处理厂高标准提标改造设计——以安徽某污水处理厂为例[J]. *净水技术*, 2021, 40(6): 115–119.
- SONG L. Design of higher standard upgrading and reconstruction project——A WWTP case in Anhui [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(6): 115–119.
- [17] 曾木海, 谢小龙, 杨涛. 污水处理厂提标改造工程深度处理方案[J]. *净水技术*, 2021, 40(1): 129–133, 154.
- ZENG M H, XIE X L, YANG T. Advanced treatment process for upgrading and reconstruction of WWTP [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 129–133, 154.

(上接第 27 页)

- [42] DING J C, WU H Q, WU P Y. Development of nanofiltration membranes using mussel-inspired sulfonated dopamine for interfacial polymerization [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117658. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117658.
- [43] DING J C, WU H Q, WU P Y. Preparation of highly permeable loose nanofiltration membranes using sulfonated polyethylenimine for effective dye/salt fractionation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125199. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125199.
- [44] YAO Y J, LI M, CAO X Z, et al. A novel sulfonated reverse osmosis membrane for seawater desalination; Experimental and molecular dynamics studies [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 550: 470–479. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.01.023.
- [45] ZHENG J F, YAO Y J, LI M, et al. A non-MPD-type reverse osmosis membrane with enhanced permselectivity for brackish water desalination [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 565: 104–111. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.08.015.
- [46] MI Y F, XU G, GUO Y S, et al. Development of antifouling nanofiltration membrane with zwitterionic functionalized monomer for efficient dye/salt selective separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 601: 117795. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117795.
- [47] ZHANG S H, JIAN X G, DAI Y. Preparation of sulfonated poly (phthalazinone ether sulfone ketone) composite nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 246(2): 121–126.
- [48] ERKOC-ILTER S, SAFFARIMIANDOAB F, GUCLU S, et al. Surface modification of reverse osmosis desalination membranes with zwitterionic silane compounds for enhanced organic fouling resistance [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(14): 5133–5144.
- [49] LI Y H, WANG S H, SONG X X, et al. High boron removal polyamide reverse osmosis membranes by swelling induced embedding of a sulfonyl molecular plug [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 597: 117716. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117716.
- [50] MA Z Y, XUE Y R, YANG H C, et al. Surface and interface engineering of polymer membranes; Where we are and where to go [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(9): 3363–3383.
- [51] LI X, CAO Y M, KANG G D, et al. Surface modification of polyamide nanofiltration membrane by grafting zwitterionic polymers to improve the antifouling property [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(23): 41144. DOI: 10.1002/app.41144.
- [52] GUO Y S, WENG X D, WU B, et al. Construction of nonfouling nanofiltration membrane via introducing uniformly tunable zwitterionic layer [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 583: 152–162. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.055.
- [53] GUAN Y F, BOO C H, LU X L, et al. Surface functionalization of reverse osmosis membranes with sulfonic groups for simultaneous mitigation of silica scaling and organic fouling [J]. *Water Research*, 2020, 185: 116203. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116203.
- [54] MUSHTAQ R, ABBAS M A, MUSHTAQ S, et al. Antifouling and flux enhancement of reverse osmosis membrane by grafting poly (3-sulfopropyl methacrylate) brushes [J]. *Membranes*, 2021, 11(3): 11030213. DOI: 10.3390/membranes11030213.
- [55] WANG Y Q, LI X Y, CHENG C L, et al. Second interfacial polymerization on polyamide surface using aliphatic diamine with improved performance of TFC FO membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 498: 30–38. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.067.
- [56] XU W X, GE Q C. Novel functionalized forward osmosis (FO) membranes for FO desalination; Improved process performance and fouling resistance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555: 507–516. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.054.
- [57] ZHOU B, HUANG F, GAO C, et al. The role of ring opening reaction chemistry of sultones/lactones in the direct zwitterionization of polyamide nano-filtration membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119918. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119918.