

聚电解质复合物-聚乙烯醇基抗菌 全热交换膜的制备与性能

李文丽^{1,2}, 王维^{1,2}, 刘胜凯¹, 邵瑞琪^{1,2},
石海婷¹, 王芝绅^{1,2}, 刘梁森¹, 徐志伟^{1,2*}

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387;
2. 天津工业大学 绍兴柯桥研究院, 绍兴 312030)

摘要: 聚电解质复合物是具有相反电荷的聚电解质所构成的高度亲水的高分子合成材料, 是制备亲水性薄膜的理想材料, 已被用于水处理领域。本文以聚乙烯薄膜为基材, 将季铵盐和藻酸盐引入铸膜液中形成聚电解质复合物, 最后将其涂于聚乙烯膜基材一面, 制备了负载聚电解质复合物的全热交换膜。对全热交换膜的结构、形貌进行了表征, 探究了聚电解质复合物对全热交换膜的热稳定性、水蒸气透过率和气体阻隔性能的影响。结果表明, 与季铵盐-聚乙烯醇基复合膜和藻酸盐-聚乙烯醇基复合膜相比, 季铵盐-藻酸盐-聚乙烯醇基聚电解质复合物全热交换膜的综合性能最优, 最大热分解温度高达 281.3 °C, 水蒸气透过率高达 2 758.4 g/(m²·d), 气体阻隔性高达 1.15×10⁸ m²·m³·Pa, 并且抗菌效果显著, 聚电解质复合物的引入, 协同提高了全热交换膜的水蒸气透过率和气体阻隔性, 为全热交换领域提供了一种高效的全热交换膜。

关键词: 全热交换膜; 聚电解质复合物; 季铵盐; 藻酸盐; 水蒸气透过率; 气体阻隔性

中图分类号: TQ028; TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0083-09
doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.010

作为一种空调辅助装置, 全热换热器将回收排风的热能重新用于送风的新风系统^[1], 隔绝了排风中 CO₂ 等有害气体, 在保持舒适室温的同时, 持续带来清新洁净的空气并节省了能耗^[2-3]。全热换热器通过全热交换膜实现能量回收^[4-6], 全热交换膜通过对两股气流进行选择性的渗透来保障进入室内空气的质量, 凭借其允许水蒸气透过以及阻挡液态水和其它气体透过的特性, 从而减少了对除湿或加湿设

备的需求, 并且由于膜两侧气流温差使暖气流的热量向冷气流自然扩散, 从而减少加热或冷却新鲜空气的能量消耗, 实现节能减排。中国的全热交换换气系统市场今后的继续成长被看好, 因此研究和开发性能优异的全热交换膜不仅对节能减排具有重要意义, 且在高技术、高价值产品上为我国的战略安全带来保障和自信。

市面上常用的全热交换膜为纳米纤维纸膜, 其

收稿日期: 2024-12-02; 修改稿收到日期: 2025-02-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(12205218)

第一作者简介: 李文丽(2000-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向为全热交换膜。* 通讯作者, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

引用本文: 李文丽, 王维, 刘胜凯, 等. 聚电解质复合物-聚乙烯醇基抗菌全热交换膜的制备与性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 83-91.

Citation: Li W L, Wang W, Liu S K, et al. Preparation and properties of polyelectrolyte complex-polyvinyl alcohol-based antibacterial total heat exchange membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 83-91.

易发霉和滋生细菌、阻气性差、寿命短等问题制约了全热交换器的普及^[7-8]。高分子膜因其质量轻、力学性能优异、可调控、寿命长、可水洗等优点在全热交换领域引起了研究热潮。研发人员通过研究各种高分子材料在不同工艺下的复配,制备出各种性能优异的全热交换膜,取代纸膜更有效地降低空调能耗,从而改善室内空气质量^[9-11]。聚电解质复合物是一种由聚正离子和聚负离子所构成的高度亲水的合成高分子材料。聚电解质复合物对水、小分子电解质和低分子物质具有很高的透过性^[12-13],是制备亲水膜理想的材料,已被用于水处理。例如,李清泉等^[14]以带有阳离子的瓜尔胶与季铵化壳聚糖共混物作为铸膜液,在聚砜支撑层材料上进行表面涂覆,从而制备得到一种天然聚合物交联荷正电纳滤膜。赵凯乐等^[15]用静电纺丝制备了聚酰亚胺-腈氯纶/聚丙烯腈聚合物基电解质膜,并研究了不同聚酰亚胺-腈氯纶含量对纤维吸液率、孔隙率和聚酰亚胺-腈氯纶/聚丙烯腈聚合物基电解质膜电化学性能的影响。杨蕊等^[16]采用聚电解质改性的纳米粒子与聚电解质复合,对聚偏氟乙烯多孔膜进行杂化改性制备了杂化复合膜,考察了改性前后复合膜的性能。此外,聚电解质复合物还具有优异的抗菌性能,季铵盐和藻酸盐可以通过静电相互作用形成聚电解质复合物,在形成复合物的过程中,季铵盐和藻酸盐的分子构象发生改变,使得原有的抗菌基团更容易与细菌表面接触,单独存在时,季铵盐和藻酸盐的分子链在溶液中呈卷曲状态,复合后,在静电引力作用下,它们的分子链舒展,因此增加了与细菌相互作用的概率。同时,复合物的形成改变了季铵盐和藻酸盐在细菌表面的吸附模式,从单纯的电荷吸附变为更有利于破坏细菌细胞膜结构的吸附形式,从而增强抗菌效果^[17]。

综上,季铵盐-藻酸盐聚电解质复合物具有优异的成膜性、吸湿性和抗菌性。这些特性使季铵盐-藻酸盐聚电解质复合物在全热交换领域具有潜在的应用价值。因此,本文以提高全热交换膜的水蒸气透过率、气体阻隔性以及抗菌性为目标,在全热交换膜功能层中引入聚电解质复合物,制备了负载季铵盐-藻酸盐-聚乙烯醇基聚电解质复合物的全热交换膜,对本文制备的全热交换膜以及市售高分子膜的水蒸气透过性、气体阻隔性等和抗菌性进行对比分析,探索聚电解质复合物对膜的形貌、水蒸气透过率、气体阻隔性和抗菌性的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

商用聚乙烯膜(PE,深圳市源诚辉电子有限公司);聚乙烯醇(2488型,醇解度87%~89%,麦克林);藻酸盐(AR,90%,麦克林);季铵盐(取代度98%,麦克林);无水氯化锂(AR,99%,麦克林);所用水均为去离子水,由实验室自制。

傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50,赛默飞世尔科技公司);冷场发射扫描电子显微镜(Regulus 8100,日本日立公司);全自动接触角测量仪(DSA30S,德国KRÜSS);水蒸气透过测试仪(W3/062,济南兰光技术有限公司);透气性测试仪(BTY-B2P,济南兰光技术有限公司);综合热分析仪[STA 449F5(TG-DSC),德国耐驰制造有限公司]。

1.2 全热交换膜的制备

1.2.1 季铵盐-聚乙烯醇基高分子全热交换膜的制备

将一定质量比的季铵盐和氯化锂加入去离子水恒温搅拌至完全溶解后静置备用;将一定质量的聚乙烯醇加入去离子水中加热搅拌至完全溶解后静置备用;将两种溶液按照一定比例搅拌混合均匀得到铸膜液A。将聚乙烯基膜平铺在在实验室带有静电吸附的涂布机工作板上,静电吸附保证刮刀涂布时基膜不会发生位移,保证涂层的均匀性;设置涂层厚度为5 μm 进行涂布,铸膜液在基膜上进行相转化形成均匀致密的季铵盐-聚乙烯醇基高分子全热交换膜(后文简称为PH膜)。

1.2.2 藻酸盐-聚乙烯醇基高分子全热交换膜的制备

将一定质量比的藻酸盐和氯化锂加入去离子水恒温搅拌至完全溶解后静置备用;将一定质量的聚乙烯醇加入去离子水中加热搅拌至完全溶解后静置备用;将两种溶液按照一定比例搅拌混合均匀得到铸膜液B。将铸膜液B按本文1.2.1涂布过程和步骤涂布得到藻酸盐-聚乙烯醇基高分子全热交换膜(后文简称为PS膜)。

1.2.3 季铵盐/藻酸盐聚电解质复合物-聚乙烯醇基高分子全热交换膜的制备

将一定质量比的季铵盐、藻酸盐和氯化锂加入去离子水恒温搅拌至完全溶解,制备成聚电解质复合物溶液静置备用;将一定质量的聚乙烯醇加入去离子水中加热搅拌至完全溶解后静置备用;将两种

溶液按照一定比例搅拌混合均匀得到铸膜液 C。将铸膜液 C 按本文 1. 2. 1 涂布过程和步骤涂布得到季铵盐-藻酸盐聚电解质复合物-聚乙烯醇基高分子全热交换膜(后文简称为 PHS 膜)。

1. 3 全热交换复合膜的表征

1. 3. 1 分子结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪分析材料的分子结构,光谱范围 $7\,800\sim350\text{ cm}^{-1}$,分辨率优于 0.09 cm^{-1} 。

1. 3. 2 形貌表征

采用扫描电子显微镜观察膜的截面形貌,工作电压 10.0 kV ,测试前样品进行喷金处理。

1. 3. 3 原子力显微镜

使用原子力显微镜获取膜表面的三维形貌。获取的图像是在室温(约 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下捕获的。膜的表面粗糙度参数用算术平均粗糙度(R_a)和均方根平均粗糙度(R_q)表示。

1. 3. 4 热稳定性分析

采用综合热分析仪分析材料的热稳定性,升温范围为 $30\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1. 3. 5 水接触角测试

使用接触角测量装置测量膜在常温下的水接触角,随机测量膜 3 个位置,计算平均值。

1. 3. 6 水蒸气透过性能测试

根据检测标准 GB/T 1037-2021,采用 W3/062 水蒸气透过率测试系统测试材料的水蒸气透过性能,实验条件为 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\%\text{RH}$ 。

1. 3. 7 气体阻隔测试

根据检测标准 GB/T 1038. 1-2022,采用 BTY-B2P 透气性测试仪测试材料的气体阻隔性能,测试面积为 16 mm^2 ,测试气体为 N_2 ,试验条件为 $23.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $49\%\text{RH}$ 。

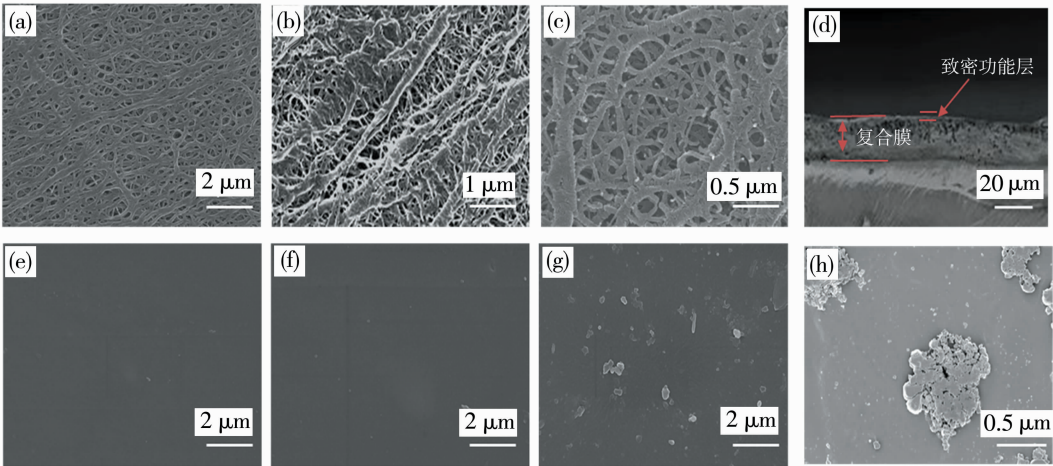
1. 3. 8 抗菌性能测试

根据检测标准 GB/T 20944,采用振荡法测定抗菌性能。振荡法是将抗菌材料与目标菌种共同加入到锥形瓶中,在液体环境下进行振荡共培养,共培养结束后进行稀释涂布计数,最终确定抗菌率,此方法对于纳米粉体、纺织品、微孔滤材都适用^[18]。

2 结果分析与讨论

2. 1 膜的微观形貌

图 1(a)~1(c)分别为基材聚乙烯薄膜表面在不同倍数下的扫描电镜图,图 1(d)为 PHS 膜的截面电镜图,结合图 1(a)~1(d),可以显示出复合膜有两层结构,基材具有多孔通道,可以提供较大的气体通量,功能层在其表面形成致密膜,图 1(e)、图 1(f)和图 1(g)分别为 PH、PS 和 PHS 膜涂层面的表面电镜图,可以显示出所制备的功能层均为致密皮层结构,可以有效阻隔气体。图 1(h)为 PHS 膜表面电镜图,显示出膜表面形成了聚电解质复合微球,增大了表面粗糙度,增加了水蒸气分子的传输位点从而有利于提高了水蒸气透过率;同时聚电解质复合物微球具有三维结构,延长了气体传输路径,有



(a)~(c)分别为基材聚乙烯薄膜表面在 10 000、20 000、50 00 倍下的扫描电镜图;(d) PHS 膜的截面电镜图;
(e)~(g) 分别为 PH、PS 和 PHS 膜涂层面的表面电镜图;(h) PHS 膜表面电镜图

图 1 膜的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopy of the membrane

利于提高气体阻隔性。聚电解质复合物的引入,有利于协同提高全热交换膜的水蒸气透过率和气体阻隔性。

2.2 膜表面的粗糙度分析

用原子力显微镜分析膜表面的形貌,由图 2 可

知,PH 膜、PS 膜和 PHS 膜表面的粗糙度依次增加增加,含有聚电解质复合物的 PHS 膜的粗糙度最大。表 1 为表面平均粗糙度(R_a)和均方根平均粗糙度(R_q)值。PH、PS 和 PHS 膜的粗糙度测试结果与上一节所示的扫描电镜图像一致。

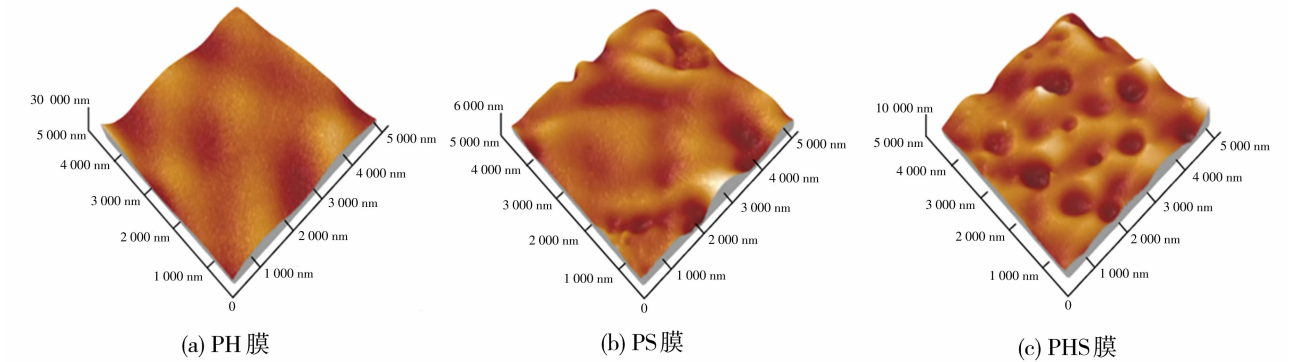


图 2 PH 膜、PS 膜和 PHS 膜的原子力显微镜表征
Fig. 2 Atomic force microscopy of PH,PS and PHS membrane

表 1 表面粗糙度数据(扫描尺寸=5 $\mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)
Table 1 Surface roughness data (scan size = 5 $\mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$)

样品	R_a	R_q
PH 膜	1.69	2.19
PS 膜	4.34	5.7
PHS 膜	8.89	11.6

2.3 膜材料分子的官能团演变

在 PH 膜的 FTIR 谱图中(图 3),在 3 420 cm^{-1} 附近的宽峰为 O—H 键和 N—H 键的伸缩振动吸收峰,表明复合膜中存在大量氢键,复合膜呈现亲水性。在 2 940 cm^{-1} 附近的双峰是—CH 和—CH₂ 基团中 C—H 键的伸缩振动吸收峰,在 1 713 cm^{-1} 处为乙酰氨基的酰胺 I 峰的吸收峰,在 1 599 cm^{-1} 处为伯胺—NH₂ 的吸收峰,在 1 415 cm^{-1} 处为 C—H 键的弯曲振动吸收峰,在 1 250 cm^{-1} 处为乙酰氨基的伸缩振动峰,在 1 082 cm^{-1} 处为 C—C 骨架伸缩振动吸收峰。

在 PS 膜的 FTIR 谱图中,在 1 651 cm^{-1} 附近为—COOH 的吸收峰,在 1 268 cm^{-1} 附近为—CO 的伸缩振动吸收峰,在 882 cm^{-1} 附近为藻酸盐中的 Na—O 键的吸收峰。

在 PHS 膜的 FTIR 谱图中,N—H 的伸缩振动吸收峰移向了 3 309 cm^{-1} 附近,—COOH 的伸缩振动吸收峰移向了 1 720 cm^{-1} 附近,—NH₂ 的吸收峰从 PH 膜的 1 599 cm^{-1} 移向了 1 648 cm^{-1} ,这说明壳聚糖高分子链上的质子化的一NH 基团与藻酸盐

高分子链上的离子化的一COOH 基团之间产生了静电作用。—OH 的伸缩振动峰从 PS 膜的 3 325 cm^{-1} 附近移向了 3 390 cm^{-1} 附近,C—H 键的伸缩振动吸收峰从 PH 膜的 2 940 cm^{-1} 附近移向 2 917 cm^{-1} 附近,这说明聚乙烷醇高分子链与壳聚糖、藻酸盐高分子链之间形成了氢键作用,高分子链之间彼此缠绕^[19]。

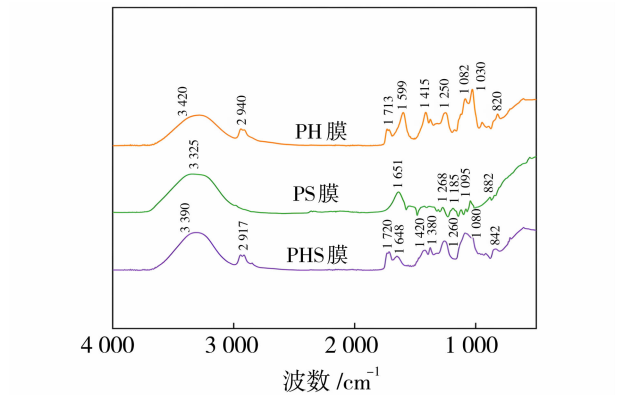


图 3 膜表面 FTIR 光谱图
Fig. 3 FTIR spectrum of membrane surface

2.4 膜的热稳定性

PH 膜、PS 膜和 PHS 膜的 TG 曲线(热重曲线)、DTG 曲线(微商热重曲线)见图 4。如图 4(a)所示图中有 2 个主要的质量损失区域,基材 PE 占复合膜的主要质量,PE 的热分解温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上,对应图 4(a)中 400~500 $^{\circ}\text{C}$ 阶段的质量损失率,此阶段质量损失率最高且速率最快为基膜 PE 的降

解。聚乙烯醇的热分解温度在 200~300 ℃ 之间,藻酸盐的热分解温度在 200 ℃ 以上,季铵盐的热分解温度在 300℃ 以上,对应图 4(a)中 200~390 ℃ 阶段的质量损失率,为涂层的质量损失,主要是羟基、羧基、季铵基的降解。该阶段 PHS 膜、PH 膜和 PS 膜的热分解温度分别为 281. 3、273. 2 和 260. 1 ℃,PHS 膜热分解温度相较于其他两种复合膜的分解温度有明显升高,且在图 4(a)中可以看出 PHS 膜残余质量最高,表明其具有最好的热稳定性。如图 4(b)所示 PHS 膜的质量损失速率较为平缓,无尖锐峰值,表明热稳定性较最好。PH 膜和 PS 膜有尖锐峰值,意味着 PH 膜和 PS 膜分别在 220~300 ℃、210~320 ℃ 温度区间内快速分解,稳定性较差。综上结果表明,聚电解质复合物的加入延缓了涂层膜的热分解过程,对涂层膜的热稳定性有良好的改善作用。这可能是由于聚乙烯醇与聚电解质复合物之间通过交联形成稳定的化学网络结构^[20],限制了聚乙烯醇大分子链的运动,聚电解质复合物

添加到聚乙烯醇基体后能够阻挡气体的渗透,阻碍分解气体产物的扩散,需要更高的温度才能使分子链断裂^[21],从而提高了复合材料的热稳定性。

2.5 膜的亲水性

水接触角是衡量水对材料表面润湿性能的重要指标^[22],水接触越小亲水性越高,全热交换膜承担着同时交换温度与湿度的作用。亲水性高的膜,对水汽有更强的吸附能力,室内排出的潮湿空气中,水汽能快速被膜表面吸附,然后顺着浓度梯度扩散至另一侧,减小除湿或者加湿所需要的能量,所以亲水性的有效提升有利于水蒸气的透过及热交换。PHS 膜、PH 膜和 PS 膜的水接触角测试结果见图 5。由图可知,PHS 膜、PH 膜和 PS 膜的水接触角值分别为 31. 6°、40. 9°和 48. 1°。由于季铵盐、藻酸盐、聚乙烯醇 3 种材料本身都富含羟基、羧基、氨基、季铵基等,具有良好亲水性,所以 3 种复合膜的水接触角数据结果均表现为亲水性。但是水接触角值是由材料本征化学结构与表面粗糙度共同决定

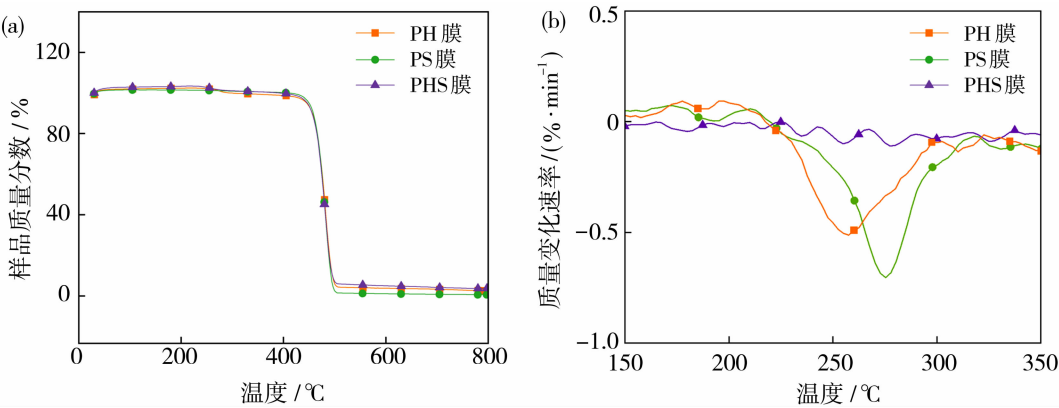


图 4 膜的 TG 和 DTG 图
Fig. 4 TG and DTG diagrams of membranes

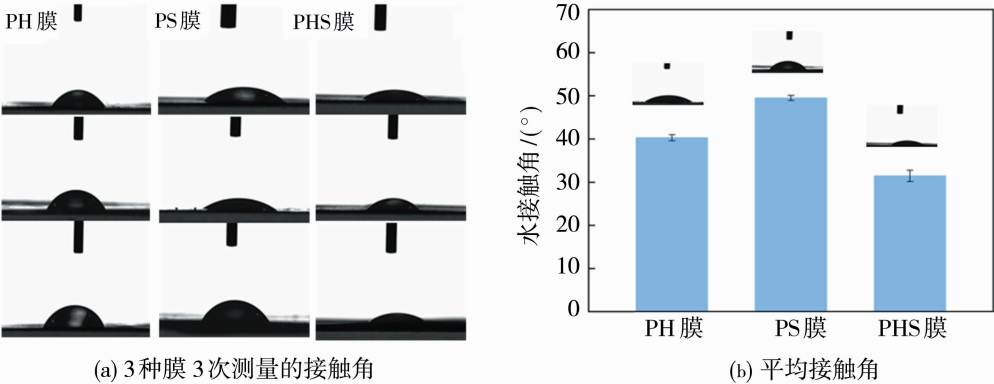


图 5 膜的水接触角图
Fig. 5 Water contact angle diagram of membrane

的^[23],由于聚电解质复合物不仅具有高度的亲水性,并且通过电镜图可以得出聚电解质复合物的引入使 PHS 膜表面粗糙度的大幅增加,最终导致水接触角整体呈现下降趋势^[24]。与 PH 和 PS 膜相比,PHS 膜接触角平均下降到 31.6°,具有更高的亲水性。

2.6 膜的透湿阻气性

本研究发现 PHS 膜、PH 膜、PS 膜和市售高分子膜的水蒸气透过率分别为 2 758.4、2 303.3、2 531.1 和 2 164.7 g/(m²·d),气体阻隔性测试结果分别为 1.1×10⁸、5.1×10⁷、5.9×10⁷ 和 2.7×10⁷ cm²·m³·Pa,见图 6。由测试结果可知,PHS 膜的水蒸气透过率最高,透气性最小即气体阻隔性最好。

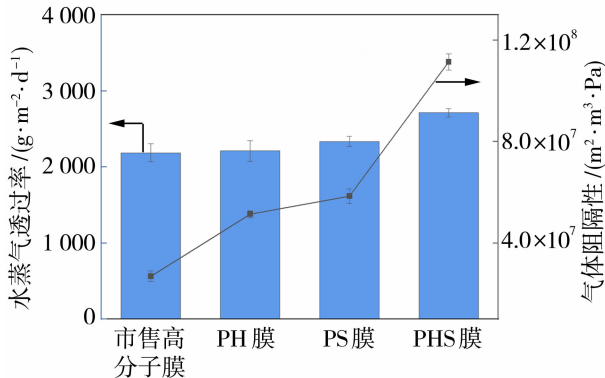


图 6 膜的透湿阻气性能图

Fig. 6 Moisture permeability and gas barrier performance diagram of membrane

全热交换膜的气体分离性能主要受到溶解扩散的影响,由气体分子的溶解度和扩散速率决定^[25],气体混合物与膜的一侧接触,气体分子根据其溶解度选择性地溶解在聚合物基质中,一旦溶解,气体分子就会通过聚合物链扩散到膜的另一侧。在本文中,致密功能层中存在的氨基、羟基、羧基可以同时

增加水蒸气的传输位点,提高水蒸气透过率。在铸膜液中引入聚电解质复合物,使聚电解质复合物不仅存在涂层膜的内部,还存在涂层膜的表面,从而增大了膜表面的粗糙度,提高了亲水性,有利于水蒸气透过,并且聚电解质复合物形成的微球在膜中表现为三维结构,延长了气体传输路径,提高了气体阻隔性。基于上述结果分析,含有聚电解质复合物的全热交换膜不仅增大了水蒸气透过率,同时提高了气体阻隔性,具有更优异的全热交换性能。聚电解质复合物的引入,协同提高了全热交换膜的水蒸气透过率和气体阻隔性,为全热交换领域提供了一种高效的全热交换膜。

2.7 膜的抗菌性

大肠杆菌是一种革兰氏阴性细菌,常见于人类和动物的肠道中^[18],大肠杆菌的部分种类属于致病菌,其中产肠毒素性大肠埃希氏菌是导致感染性腹泻主要的病原体之一。金黄色葡萄球菌属于革兰氏阳性菌,通常寄生于人和动物的鼻腔、皮肤、咽喉、化脓疮口中^[26-28]以及空气、污水等环境。它不仅可引起局部行伤口化脓,还可以导致肺炎、心包炎、败血症和脓毒症,并且金黄色葡萄球菌能产生对人类胃肠道有害的肠毒素,严重时会引起食物中毒。本实验按照国家标准《GB/T 20944 纺织品抗菌性能的评价第 3 部分:振荡法》的方法用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌两性菌种对制备的 PH 膜、PS 膜、PHS 膜和市售膜进行了抗菌性能测试。

对大肠杆菌的抗菌测试结果如图 7 所示,图 7(a)~7(e)分别为空白(蒸馏水)、PH 膜、PS 膜、PHS 膜和市售高分子膜接触细菌 24 h 后洗脱后的细菌数(1 000 倍)。图 7(b)~7(d)显示出的菌落数小于图 7(a)和图 7(e)的菌落数,表明市售膜不具备抗菌性,由于季铵盐和藻酸盐中含有抗菌性的氨基、

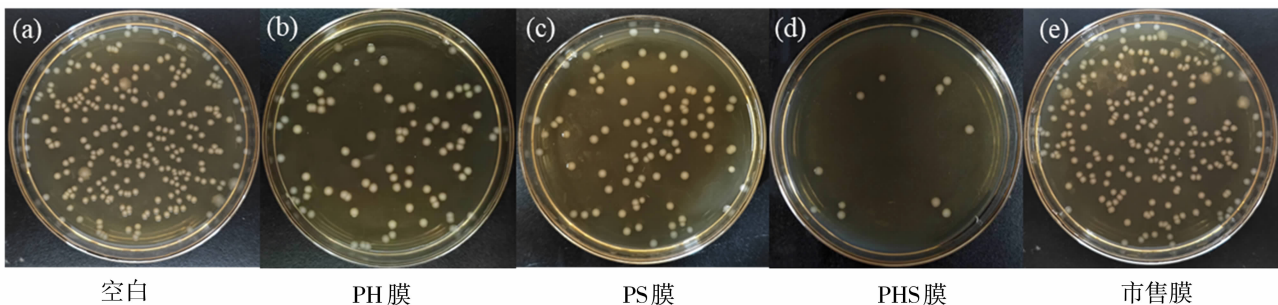


图 7 膜对大肠杆菌的抗菌性能测试

Fig. 7 Antibacterial properties of membrane against *Escherichia coli*

羟基、羧基等极性基团,所以 PH 膜、PS 膜和 PHS 膜均表现为具有一定的抗菌性,与测试结果相符,并且图 7(d)显示菌落数远低于图 7(a)~7(c)的菌落数,表明含有聚电解质复合物的 PHS 膜对大肠杆菌更具有抗菌性,是因为相比于 PH 膜和 PS 膜,季铵盐和藻酸盐复合后在静电引力作用下,增加了与细菌相互作用的概率。同时,复合物的形成改变了季铵盐和藻酸盐在细菌表面的吸附模式,从单纯的电荷吸附变为更有利于破坏细菌细胞膜结构的吸附形式,从而增强抗菌效果。

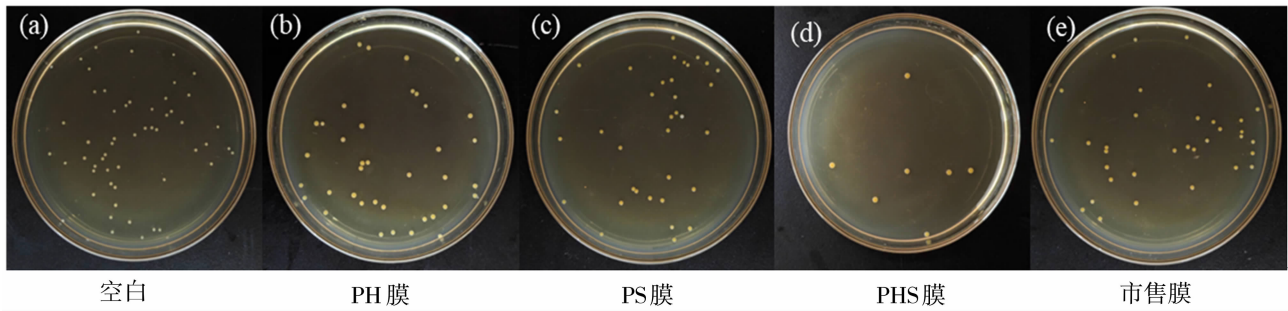


图 8 膜对金黄色葡萄球菌的抗菌性能测试

Fig. 8 Antibacterial properties of membrane against *Staphylococcus aureus*

2.8 水洗次数对膜水蒸气透过率和气体阻隔性能的影响

用流动水分别对 PH 膜、PS 膜、PHS 膜以及市售高分子膜进行水洗,水洗后挂着进行自然风干,用这样的方法对膜进行一次水洗和二次水洗,分别测试其水蒸气透过率,并与未经过水洗的膜的水蒸气透过率进行比较,结果如表 2 所示。从表 2 可以计算出,水洗一次后 PH 膜、PS 膜、PHS 膜和市售高分子膜水蒸气透过率分别下降 4.1%、5.7%、4.3%和 6.8%,水洗两次比未水洗的水蒸气透过率分别下降了 8.6%、10.5%、6.1%和 9.1%,水洗两次比水洗一次时水蒸气透过率分别下降了 4.6%、5.0%、1.8%和 2.4%,PHS 膜水洗两次后水蒸气透过率还能保持 2 591.3 g/(m²·d),与未经水洗的水蒸气透过率 2 758.4 g/(m²·d)相比,水蒸气透过率

对金黄色葡萄球菌的抗菌测试结果如图 8 所示,图 8(a)~8(e)分别为空白(蒸馏水)、PH 膜、PS 膜、PHS 膜和市售高分子膜接触细菌 24 h 后洗脱后的细菌数(1 000 倍)。PHS 膜、PH 膜、PS 膜和市售膜对金黄色葡萄球菌表现出的抗菌效果与大肠杆菌一致,表明含有聚电解质复合物的 PHS 膜对金黄色葡萄球菌也具有优异的抗菌性。

综上所述,PHS 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌两性菌都表现出优异的抗菌性,在全热交换领域具有应用前景。

还保持在 93.9%,说明 PHS 膜具有较好的耐水洗性能。

同上用这样的方法对膜进行一次水洗和二次水洗,分别测试其气体阻隔性,并与未经过水洗的膜的气体阻隔性能进行比较,结果如表 3 所示。从表 3 可以计算出,水洗一次后 PH 膜、PS 膜、PHS 膜和市售高分子膜透气性提升了 43.3%、58.2%、18.7%和 49.9%,水洗两次比未水洗的气体阻隔性提升了 75.4%、78.7%、23.9%和 61.7%,水洗两次比水洗一次时气体阻隔性提升了 56.6%、49.1%、6.3%和 23.5%,PHS 膜水洗两次后气体阻隔性还能保持在 8.74×10⁷ m²·m³·Pa,与未经水洗的气体阻隔性测试结果 1.15×10⁸ m²·m³·Pa 相比,气体阻隔性还保持在 76.1%,说明 PHS 膜具有较好的耐水洗性能。

表 2 水洗次数对膜水蒸气透过率的影响

Table 2 Effect of washing times on water vapor transmission rate of membrane

水洗次数	水蒸气透过率/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)			
	PH 膜	PS 膜	PHS 膜	市售高分子膜
0	2 303.3	2 531.1	2 758.4	2 164.7
1	2 208.4	2 387.4	2 639.7	2 016.5
2	2 106.3	2 267.1	2 591.3	1 967.3

表 3 水洗次数对膜气体阻隔性的影响
Table 3 Effect of washing times on gas barrier of membrane

水洗次数	气体阻隔性/(m ² · m ³ · Pa)			
	PH 膜	PS 膜	PHS 膜	市售高分子膜
0	5.33×10 ⁷	5.36×10 ⁷	1.15×10 ⁸	2.87×10 ⁷
1	3.02×10 ⁷	2.24×10 ⁷	9.33×10 ⁷	1.44×10 ⁷
2	1.31×10 ⁷	1.14×10 ⁷	8.74×10 ⁷	1.10×10 ⁷

3 结 论

本文制备了 PH、PS 和 PHS 膜,研究发现,聚电解质复合物形成的微球不仅可以增大膜表面的粗糙度,提高亲水性,促进水蒸气分子的运输,同时延长了其他气体分子的传输路径,提高了气体阻隔性,达到提高膜渗透选择性的目的,并且季铵盐和藻酸盐之间的静电相互作用,所制备的涂层具有抗菌性。本实验测得,PHS 膜具有最高水蒸气透过率 2 758.4 g/(m² · d)和最低的气体透过率 1.15×10⁸ m² · m³ · Pa。与市售膜对比,PHS 膜有优于市售膜的阻气性能、水蒸气透过性能以及抗菌性,在全热交换膜组件上具有应用潜力。

参考文献:

[1] 张瑞合. 全热交换的纯效过滤新风系统在工程中的应用[J]. 建筑技术开发, 2017, 44(7): 145-146.

[2] 杨 洋. 透湿阻气聚乙烯基复合膜的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2023.

[3] 薛立新, 魏增斌, 聂 锋, 等. 经济型高性能离子膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(1): 1-8, 23.

[4] Muruganandam N, Paul D R. Evaluation of substituted polycarbonates and a blend with polystyrene as gas separation membranes[J]. J Membr Sci, 1987, 34(2): 185-198.

[5] Phattaranawik J, Jiraratananon R, Fane A, *et al.* Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation[J]. J Membr Sci, 2003, 212(1/2): 177-193.

[6] Zhang L Z, Zhang X R, Miao Q Z, *et al.* Selective permeation of moisture and VOCs through polymer membranes used in total heat exchangers for indoor air ventilation[J]. Indoor air, 2012, 22(4): 321-330.

[7] Chang X, Lyu Z, Hu H, *et al.* Thin film composite polyamide (TFC-PA) total heat exchange membranes (THEMs) with ultrahigh sensible heat recovery and greatly improved CO₂ barrier property[J]. J Membr Sci, 2022, 662: 12095.

[8] 胡 腾, 闵敬春, 宋耀祖. 膜换湿传质过程对传热过程影响分析[J]. 科学通报, 2009, 54(13): 1922-1926.

[9] Khoonsap, Santi, Amnuaypanich. Mixed matrix membranes prepared from poly(vinyl alcohol) (PVA) incorporated with zeolite 4A-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (zeolite-g-PHEMA) for the pervaporation dehydration of water-acetone mixtures[J]. J Membr Sci, 2011, 367(1/2): 182-189.

[10] 王艺伟, 韩 秋, 杜旭东, 等. 可用于全热交换器的透湿阻气膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(2): 132-140, 147.

[11] Xue L X, Liu B X, Chen J, *et al.* Structure and properties of total-heat exchange membranes for energy saving heat exchange ventilation processes[J]. Adv Mater Res, 2012, 374: 568-571.

[12] 张 军, 孙 梅, 马小津, 等. 表面“原位”聚离子复合修饰的乙烯-乙烯醇共聚物膜的结构[J]. 高分子学报, 2000, (1): 114-117.

[13] 卢 阳. 壳聚糖基聚电解质复合物止血海绵的制备及其评价研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.

[14] 李清泉, 谭惠芬, 韩子龙, 等. 一种天然聚电解质制备荷正电纳滤膜的研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(2): 30-34.

[15] 赵凯乐, 于 影, 赵章风, 等. 聚吡咯/聚丙烯腈聚合物基电解质膜的制备及性能[J]. 精细化工, 2023, 40(2): 256-262, 348.

[16] 杨 蕊, 秦振平, 李明晔, 等. 聚电解质-TiO₂ 改性 PVDF 多孔膜及其电化学性能[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(6): 51-57.

[17] Muhammad R, Saba M, Mahmood T B, *et al.* Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli* [J]. Ann Microbiol, 2010, 60(1): 75-80.

[18] 王硕峰. Cu 纳米颗粒的抗菌性及其在织物中的应用研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2021.

[19] 李 晓. 海藻酸钠与水溶性高分子共混产物的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.

[20] 刘 媛. 基于多巴胺的碳纤维表面修饰及其性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2018.

[21] Zhang X R, Zhang L Z, Liu H M, *et al.* One-step

- fabrication and analysis of an asymmetric cellulose acetate membrane for heat and moisture recovery[J]. J Membr Sci, 2010, 366(1):158-165.
- [22] 刘 城, 卢雪峰, 王 晋, 等. 亲疏水交替碳纸的制备及其在气体扩散层中的应用[J]. 精细化工, 2023, 40(10):2207-2213.
- [23] 冯翠珍. 直接蒸发冷却空调器填料表面性能实验研究[D]. 广州: 广州大学, 2012.
- [24] 宣理静. 聚电解质 PDDA/PSS 自组装机理及渗透气化性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [25] 刘 福. Pebax/多孔二维材料混合基质膜的制备及 CO₂ 分离性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2022.
- [26] Acton D S, Plat-Sinnige M J T, Wamel W V, *et al.* Intestinal carriage of *Staphylococcus aureus*: How does its frequency compare with that of nasal carriage and what is its clinical impact[J]. Eur J Clin Microbiol, 2009, 28 (2):115-127.
- [27] Mertz D, Frei R, Periat N, *et al.* Exclusive *Staphylococcus aureus* throat carriage: at-risk populations[J]. Arch Intern Med, 2009, 26 169(2):172-178.
- [28] Nadège, Bourgeois-Nicolaos, Jean-Christophe, *et al.* Maternal vaginal colonization by *Staphylococcus aureus* and *newborn acquisition* at delivery[J]. Paediatr Perinat Ep, 2010, 24(5): 488-491.

Preparation and properties of polyelectrolyte complex-polyvinyl alcohol-based antibacterial total heat exchange membrane

LI Wenli^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, LIU Shengkai¹, SHAO Ruiqi^{1,2},
SHI Haiting¹, WANG Zhishen^{1,2}, LIU Liangsen¹, XU Zhiwei^{1,2}

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, College of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Shaoxing Keqiao Research Institute, Tiangong University, Shaoxing 312030, China)

Abstract: Polyelectrolyte complex is a highly hydrophilic synthetic polymer composed of polyelectrolytes with opposite charges. It is an ideal material for the preparation of hydrophilic films, and has been used in the field of water treatment. However, there is relatively lack of research on polyelectrolyte complexes in the field of total heat exchange membranes. In this paper, polyelectrolyte complex was formed by introducing quaternary ammonium salt, alginate and polyvinyl alcohol into the casting film solution, and then coated into a porous polyethylene substrate membrane to prepare the total heat exchange membrane. The structure and morphology of the total heat exchange membrane were characterized. The influence of polyelectrolyte complex on the thermal stability, water vapor permeability and gas barrier properties of the total heat exchange membrane was investigated. The results showed that compared with the quaternary ammonium alkali-polyvinyl alcohol-based composite membrane and alginate-polyvinyl alcohol-based composite membrane, the overall performance of the quaternary ammonium alkali-polyvinyl alcohol-based polyelectrolyte composite membrane was the superior, the maximum thermal decomposition temperature was 281.3 °C, and the water vapor transmission rate was 2 758.4 g/(m²·d); the gas barrier property is as high as 1.15×10⁸ m²·m³·Pa, and the antibacterial effect is significant. The introduction of polyelectrolyte complex enhanced the water vapor permeability and retained gas barrier property at the same time, providing an efficient total heat exchange membrane for the field of total heat exchange.

Key words: full heat exchange membrane; polyelectrolyte complex; quaternary ammonium salt; alginate; water vapor transmittance; gas barrier property