

# 原位反应改性制备抗污染抗菌 PVDF/PEI 超滤膜

韩俊<sup>1</sup>, 张海兵<sup>2</sup>, 苏茜薇<sup>1</sup>, 蒋亚妮<sup>1</sup>, 赵宇<sup>1</sup>,  
孙通<sup>1</sup>, 薛云云<sup>1,3</sup>, 朱子然<sup>1</sup>, 黄强<sup>1,2</sup>, 方传杰<sup>3</sup>,  
朱伟伟<sup>2</sup>, 朱宝库<sup>1,3\*</sup>

(1. 浙江大学 高分子科学与工程系, 膜与水处理技术教育部研究中心, 杭州 310058;  
2. 中化蓝天集团有限公司, 杭州 310051;  
3. 浙江大学 绍兴研究院, 大健康材料中心, 绍兴 312000)

**摘要:** 膜表面有机物吸附和形成生物膜是超滤膜污染的重要原因。为制备兼具抗污染和抗菌功能的超滤膜, 本研究采用聚乙烯亚胺(PEI)与聚偏二氟乙烯(PVDF)在制膜液中共混进行原位交联、季铵化和两性离子化反应, 经非溶剂诱导相分离(NIPS)路线制备出氨基、季铵盐和两性离子改性的PVDF/PEI超滤膜(PVDF-PEI-Q-Z)。考察了膜的亲水性、蛋白质吸附和截留、抗污染及抗菌等性能。研究发现, 仅进行季铵化反应的超滤膜(PVDF-PEI-Q)具有良好的亲水性和抗菌性能, 但蛋白质吸附能力强, 抗污染性较差; 同时含烷基长链季铵盐阳离子和两性离子的PVDF-PEI-Q-Z膜, 兼具良好的亲水性、抑菌性和抗污染性。结果表明, 制膜液中共混PEI原位反应与非溶剂诱导相转化相结合的方法, 是制备兼具抗菌、抗污染功能的超滤膜的有效策略。

**关键词:** 聚偏二氟乙烯; 聚乙烯亚胺; 超滤膜; 原位反应; 抗污染; 抗菌

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0037-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.004

超滤(UF)膜在水处理<sup>[1]</sup>、电子<sup>[2]</sup>、生物技术<sup>[3]</sup>和化学工程<sup>[4]</sup>等领域有广泛的应用。膜表面吸附有机物形成污染, 使得跨膜压力增加、膜通量降低、膜的分离性能改变, 进而导致超滤的运行成本增加和可靠性降低。为了提高膜的抗污染能力, 通常采用亲水膜原料<sup>[5]</sup>、共混<sup>[6]</sup>、表面涂覆<sup>[7]</sup>和接枝<sup>[8]</sup>等方法进行膜改性。例如, 采用含有聚乙二醇和两性离子组分聚合物直接制膜<sup>[9-11]</sup>, 采用多巴胺及其衍生反

应在膜表面进行改性<sup>[12]</sup>, 均可以有效提高膜的亲水性和抗有机物污染性能<sup>[13]</sup>。滤膜能够截留细菌但不能杀灭细菌, 导致细菌在膜表面形成生物膜, 对膜造成污染。因此, 如果赋予超滤膜抗菌功能, 不仅可以减少杀菌剂用量, 还能提高超滤水纯净度和安全性。已有超滤膜采用的抗菌剂有金属离子<sup>[14]</sup>、纳米颗粒<sup>[15]</sup>、季铵化合物<sup>[16]</sup>、抗菌聚合物<sup>[17]</sup>、石墨烯<sup>[18]</sup>和碳纳米管<sup>[19]</sup>等物质, 这些物质要么是水溶

收稿日期: 2025-04-12; 修改稿收到日期: 2025-12-17

基金项目: 国家重点研发计划中国埃及政府间联合研究旗舰项目(2025YFE0121100); 浙江省自然科学基金(LD22E030006); 中央高校基础研究项目(226-2022-00020)

第一作者简介: 韩俊(1994-), 男, 黑龙江安达人, 硕士研究生, 研究方向为超滤膜材料。\* 通讯作者, E-mail: zhubk@zju.edu.cn

引用本文: 韩俊, 张海兵, 苏茜薇, 等. 原位反应改性制备抗污染抗菌 PVDF/PEI 超滤膜[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 37-47, 77.

Citation: Han J, Zhang H B, Su Q W, et al. Antibacterial and antifouling PEI/PVDF ultrafiltration membranes prepared via an in-situ reactive modification route[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(1): 37-47, 77.

性物质容易从膜流失丧失抗菌性,要么难以满足成膜工艺的要求。因此,兼具抗污染和抗菌功能超滤膜的研发,对饮用水净化、药品和食品等方向的膜技术有重要意义。

理想的抗污染、抗菌功能超滤膜,不仅要求膜中有稳定的亲水组分和抗菌组分,而且还应具备可行的制膜方法。两性离子及其超滤膜的制备方法和亲水抗污染性能已得到充分的研究和验证。基于阳离子长链季铵盐与微生物外膜阴离子之间的电荷作用和穿刺作用使细菌失活的抗菌机制<sup>[20]</sup>,采用表面接枝<sup>[21]</sup>或共混技术可制备出具有高性能抗菌功能的膜<sup>[22]</sup>。但是,这些方法要么制膜效率低,要么膜结构难以控制,高性能的亲水抗污、抗菌超滤膜的制备技术仍然面临极大挑战。

基于氨基类聚合物溶液加工的方便性,以及氨基转化两性离子和季铵盐基团方法的有效性,本研究在前期研究基础上<sup>[22]</sup>,提出采用聚偏氟乙烯(PVDF)和聚乙烯亚胺(PEI)共混,先通过原位反应一步法实现 PEI 交联、季铵化和两性离子化,然后经非溶剂诱导相分离(NIPS)法制备含两性离子和季铵盐的超滤膜,研究膜的亲水抗污染和抗菌作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚偏二氟乙烯(PVDF FR904,  $M_n = 380\ 000$ ),购自上海 3F 新材料有限公司;聚乙烯亚胺(PEI,  $M_n = 10\ 000$ )、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯),均购自国药集团化学试剂有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯无纺布(PET),购自美国 Alpek 公司;1-碘代十二烷(DI, >98.0%)、1,3-丙磺酸内酯(1,3-PS, >99.0%)、甘油三缩水甘油醚(GTE, 环氧化值:143~154 g/mol),购自西格玛奥德里奇有限公司;聚乙二醇(PEG,  $M_w = 400\ k \sim 10\ 000\ kDa$ )、异硫氰酸荧光素(FITC, >95%)、戊二醛(AR, ≥99.7%),购自阿拉丁试剂公司;牛血清白蛋白(BSA, >96%),购自上海迈瑞尔有限公司;金黄色

葡萄球菌(*S. aureus*, ATCC 43300)和大肠杆菌(*E. coli*, ATCC 8739),购自美国类型培养物库;LB 培养基(LB, >99%) and 胰酪大豆胨液体培养基(TSB, >99%),购自杭州巴斯比奥有限公司。

### 1.2 PVDF/PEI 超滤膜的制备

制膜液的配制:将 15 g PVDF 加入 100 g DMAc 中,60 °C 下搅拌溶解,得到 PVDF/DMAc 溶液(制膜液 1, PVDF 质量分数 15%),用于制备纯 PVDF 膜,也用于与 PEI 共混及原位反应制备不同基团改性的 PVDF/PEI 超滤膜。在制膜液 1 中加入 3 g PEI 和 0.3 g 交联剂 GTE 使 PEI 交联,60 °C 搅拌 6 h 得到氨基 PEI 改性 PVDF 膜(PVDF-PEI 膜)的制膜液(制膜液 2)。在制膜液 2 中加入 2 g DI,60 °C 搅拌 2 h 发生烷基化反应,得到长链烷基季铵盐 PEI 改性 PVDF 膜(PVDF-PEI-Q 膜)的制膜液(制膜液 3)。在制膜液 3 中加入 0.8 g 的 1,3-PS,60 °C 搅拌发生开环反应 2 h,得到季铵盐和两性离子 PEI 改性 PVDF 膜(PVDF-PEI-Q-Z 膜)的制膜液(制膜液 4)。

超滤膜制备:将制膜液在 60 °C 真空充分脱气后,使用狭缝为 200 μm 的刮刀将制膜液铺展在 PET 无纺布上,立即浸入 40 °C 去离子水中固化 10 min。然后将膜在去离子水中浸泡清洗 48 h,最后在空气中晾干得到膜样品,用于膜组成、结构和性能表征。制膜液组成及样品编号、成膜过程分别如表 1 和图 1 所示。

### 1.3 膜结构和组成的表征

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, SU-8010, HITACHI, 日本)表征膜孔形貌,将膜表面及液氮中脆断膜断面镀金后直接进行形貌分析。采用原子力显微镜(SPM Multimode, VEECO Instrumental, 美国)分析膜表面粗糙度。膜表面化学成分通过衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet iS20, 美国)和 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250Xi, 美国)表征。

表 1 制膜液的组成及 PVDF 超滤膜编号

Table 1 The composition of casting solutions and corresponding prepared membranes

制膜液编号	DMAc/g	PVDF/g	PEI/g	GTE/g	DI/g	1,3-PS/g	膜编号
1	100	15	0	0	0	0	PVDF
2	100	15	3	0.3	0	0	PVDF-PEI
3	100	15	3	0.3	2	0	PVDF-PEI-Q
4	100	15	3	0.3	2	0.8	PVDF-PEI-Q-Z

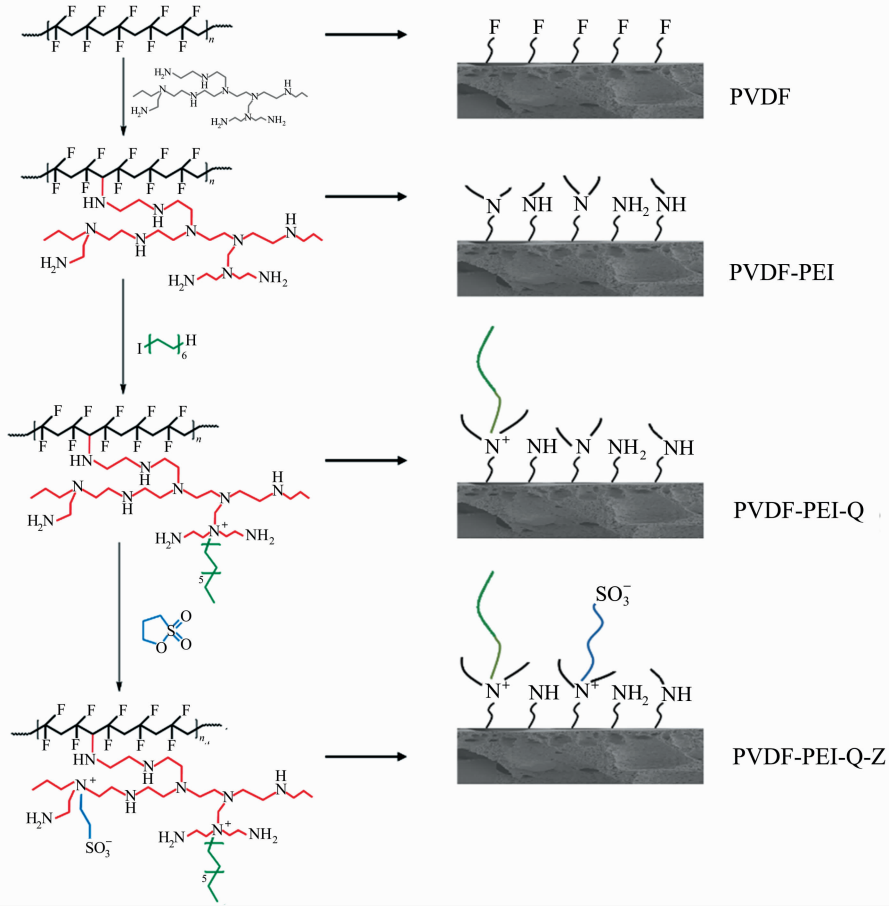


图1 不同基团修饰 PEI 的反应及共混膜表面组成和结构示意图

Fig. 1 Schematics of modification reactions and surface composition of membranes

### 1.4 膜孔径、截留及通量表征

膜的亲水性采用接触角测量仪(OCA20, Theta Flex, 瑞典)在 25 °C 的无柄滴模式下测试膜表面纯水的接触角进行表征。膜表面的荷电特性采用固体表面电位分析仪(SurPASS, Anton Paar surpass, 奥地利)测量流电势确定膜表面的 Zeta 电位表征,具体方法是:采用 1 mmol/L KCl 溶液在 25 °C 下进行测试,通过 1 mol/L HCl 或 KOH 调整溶液的 pH 值;用 Helmholtz-Smoluchowski 方程计算 Zeta 电位<sup>[23]</sup>;对每个膜样品至少重复三次测试,取三次平行测试的平均值。

通过称量样品的干重( $m_d, g$ )和湿重( $m_w, g$ )来测定膜的总孔隙率( $\epsilon, \%$ )<sup>[24]</sup>。计算方法如式(1)所示。

$$\epsilon = \frac{m_w - m_d}{\rho_{n-water} A l_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\rho_{n-water}$  代表水的密度,  $\rho_{n-water} = 0.998 \text{ g/cm}^3$ ;  $A$  为膜面积,  $\text{cm}^2$ ;  $l_m$  代表膜的厚度,  $\text{cm}$ 。

膜的纯水通量[PWF,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ , 1 bar

$= 0.1 \text{ MPa}$ ]和膜的孔径分布,采用有效过滤面积为  $22.1 \text{ cm}^2$  的膜样品经错流过滤模式测定,测试的膜样品先在 1.5 bar 下用纯水预压 1 h,然后在 1 bar 的跨膜压差,膜表面流速为 0.11 m/s 下测试通量,通过式(2)计算 PWF,每个样品平行测定三次取平均值。

$$J_{w1} = \frac{Q}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (2)$$

式中: $J_{w1}$  代表初始 PWF 值,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ;  $Q$  为渗透量,  $\text{L}$ ;  $\Delta t$  为操作时间,  $\text{h}$ ;  $A$  为膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta p$  为跨膜压差,  $\text{bar}$ 。

采用总有机碳分析仪(TOC-V CPN, 日本岛津公司)测量进料和渗透液中的总有机碳含量(TOC)。采用 UV-vis 光谱仪(UV-1900i, Shimadzu, 日本)在 280 nm 波长下测定进料液和渗透液中 BSA 的浓度。膜对有机溶质的截留率( $R, \%$ )通过式(3)计算。

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $C_p$  和  $C_f$  分别代表渗透液和进料中的溶质质量浓度, g/L。

采用溶质迁移法<sup>[25-26]</sup>测定膜截留分子量。具体条件如下: 采用 400 k~10 000 kDa 的 PEG 为标样配制成 300 mg/kg 的进料液。在 1 bar 跨膜压的条件下, 使用有效过滤面积为 22.1 cm<sup>2</sup> 膜样品, 以错流模式进行测试。通过总碳分析法测定不同分子量 PEG 的截留率, 并绘制截留率-分子量曲线, 以截留率为 90% 的分子量为膜截留分子量(MWCO), 以该分子量 PEG 对应的尺寸为膜的孔径。基于孔径分布符合对数正态分布理论, 以截留率 50% 时的分子量对应的斯托克斯半径( $\mu_p$ ), 和截留率为 84.13% 与 50% 时的分子量对应的斯托克斯半径比值的几何标准偏差( $\sigma_p$ ), 根据式(4)得到膜的孔径( $d_p$ )的微分分布。

$$\frac{df(d_p)}{d(d_p)} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right] \quad (4)$$

### 1.5 膜抗污染性能表征

以 BSA 为污染物模型研究膜静态吸附污染性质: 将 100 mg BSA、2 mg FITC (溶解于 1 mL DMSO) 加入到 50 mL 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中<sup>[27]</sup>, 4 °C 下避光反应 8 h; 然后在 PBS 溶液中透析 48 h 以去除未反应的 FITC 和有机溶剂; 用 PBS 溶液将 FITC-BSA 溶液稀释至 0.02 mg/mL 并在 4 °C 避光保存。将膜样品(直径 8 mm)浸泡在 1 mL FITC-BSA 溶液中, 避光下放置在 100 r/min 的摇动平台上摇动 3 h, 然后用 1 mL PBS 溶液替换 FITC-BSA 溶液, 在摇动平台上摇动清洗膜样品 30 min。将膜样品放在玻璃载玻片上, 用盖玻片覆盖, 在倒置的激光共聚焦显微镜(Leica, SP5 II, 德国)下观察这些样品的荧光图像。

通过含有模型蛋白污染物 BSA 的 PBS 溶液(500 mg/kg)错流过滤实验评估膜的动态抗污染性能。在 0.1 MPa 跨膜压运行下, 每分钟记录一次通量, 持续 1 h。过滤 1 h 后, 用去离子水代替进料溶液静态浸泡清洗 30 min, 再测试膜的性能。膜的抗污能力采用通量恢复率(FRR, %)表示, 计算式为式(5)。

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $J_{w1}$  代表初始 PWF 值, L/(m<sup>2</sup> · h · bar);  $J_{w2}$  代表水洗步骤后恢复的水通量, L/(m<sup>2</sup> · h · bar)。可逆通量下降率( $R_r$ , %)和不可逆通量下降率( $R_{ir}$ , %)用于描述蛋白质引起的污染, 由式(6)和式

(7)确定:

$$R_r = \frac{J_{w2} - J_{w3}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (6)$$

$$R_{ir} = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (7)$$

式中:  $J_{w3}$  代表 BSA 溶液过滤时的稳定通量, L/(m<sup>2</sup> · h · bar)。

### 1.6 膜的抗菌性能评价

采用平板培养计数法<sup>[27]</sup>检测膜的抗菌性能, 以常见的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌为模型菌种<sup>[28-29]</sup>。具体试验方法为: 将原始细菌悬液置于 5 mL TSB 中, 在 37 °C 下孵育过夜; 将预培养的细菌悬液用 TSB 培养基稀释 100 倍, 并在 37 °C 下培养 4 h。将培养好的细菌悬液以 10 000 r/min 的速率离心 10 min 后, 用 PBS 溶液替换 TSB, 并将细菌溶液稀释到  $\sim 1.0 \times 10^7$  CFU/mL。然后将 10  $\mu$ L 的细菌悬浮液滴到直径为 8 mm 的经过消毒的膜样品上, 将样品置于 24 孔板中, 在 37 °C 下培养 8 h。然后用 PBS 溶液洗涤膜样品并收集洗液, 将收集的洗液做为细菌悬液铺在琼脂板上, 在 37 °C 下培养 12 h, 对琼脂平板上的细菌菌落进行计数, 用式(8)计算细菌杀灭效率:

$$E_b = \frac{N_0 - N_1}{N_1} \times 100\% \quad (8)$$

式中:  $N_1$  代表 PVDF-PEI、PVDF-PEI-Q 和 PVDF-PEI-Q-Z 膜上的细菌菌落数量;  $N_0$  代表纯 PVDF 膜对照样品上的细菌菌落数量。每个样品平行测试三次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVDF/PEI 膜组成

膜的 ATR-FTIR 谱图如图 2 所示。PVDF-PEI 膜在 1 585 cm<sup>-1</sup> 处的吸收为 -NH- 的弯曲振动, 1 456 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 -CN- 的拉伸振动。PVDF-PEI-Q 膜在 989 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为季铵盐基团振动, PVDF-PEI-Q-Z 膜中 1 036 cm<sup>-1</sup> 处为磺酸基团振动峰, 表明三种膜依次含有氨基一种基团、氨基和季铵盐两种基团, 以及氨基、季铵盐和两性离子三种基团, 初步表明了图 1 所示膜中 PEI 基团转化的有效性。

XPS 测试结果出现的 N 1s 信号峰(图 3 和表 2), 表明改性膜中 PEI 的存在。从 PVDF-PEI、PVDF-PEI-Q 到 PVDF-PEI-Q-Z, 逐渐出现 N、

I、O、S 元素信号,与设计中的 PEI 反应结果一致。高分辨率的 N 1s 光谱[图 2(b)~2(d)]表明,PVDF-PEI 中 N 主要以 C-N 形式存在,表明膜中含有 PEI 及氨基。PVDF-PEI-Q 膜中 N 出现 C-N 和 C-N<sup>+</sup> 两种信号峰,结合能分别为~399.5 eV 和~401.0 eV<sup>[30]</sup>,说明 PVDF-PEI-Q 中的 PEI 季铵化和烷基化。依据 C-N<sup>+</sup> 形式 N 占总 N 元素的比例为季铵化比的定义<sup>[31]</sup>,计算得到 PVDF-PEI-Q 膜中 N 的季铵化比为 43.9%。对于 PVDF-PEI-Q-Z 膜,S 元素信号的出现及 N 季铵化比的提高(46.7%),证明了 PEI 与 1,3-PS 的反应,通过计算<sup>[32]</sup>发现膜中磺酸基团的表面密度为 0.08 mg/cm<sup>2</sup>。结合图 2 所示红外中 N-H 基团信号的变化,可进一步认为,PVDF-PEI 膜中的 N 主要以伯胺、仲胺或叔胺形式存在;PVDF-PEI-Q 膜中的 N 主要以叔胺(C-N)和季铵盐(C-N<sup>+</sup>)形式存在;PVDF-PEI-Q-Z 膜中的 N 主要以叔胺(C-N)、I<sup>-</sup> 外配对型长链季铵盐基团季铵盐离子(C-N<sup>+</sup>),以

及链接磺酸基团内配对型两性离子季铵盐离子(C-N<sup>+</sup>)三种形式存在。这些结果进一步表明原位反应对膜化学改性的有效性,PVDF/PEI 膜表面组成和基团的不同,是影响 PVDF/PEI 膜性能的最主要因素。

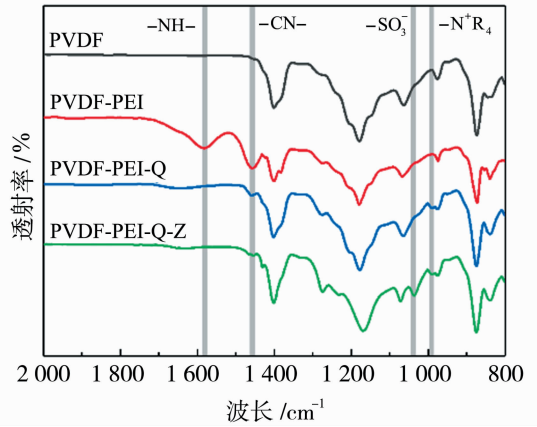


图 2 膜的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of membranes

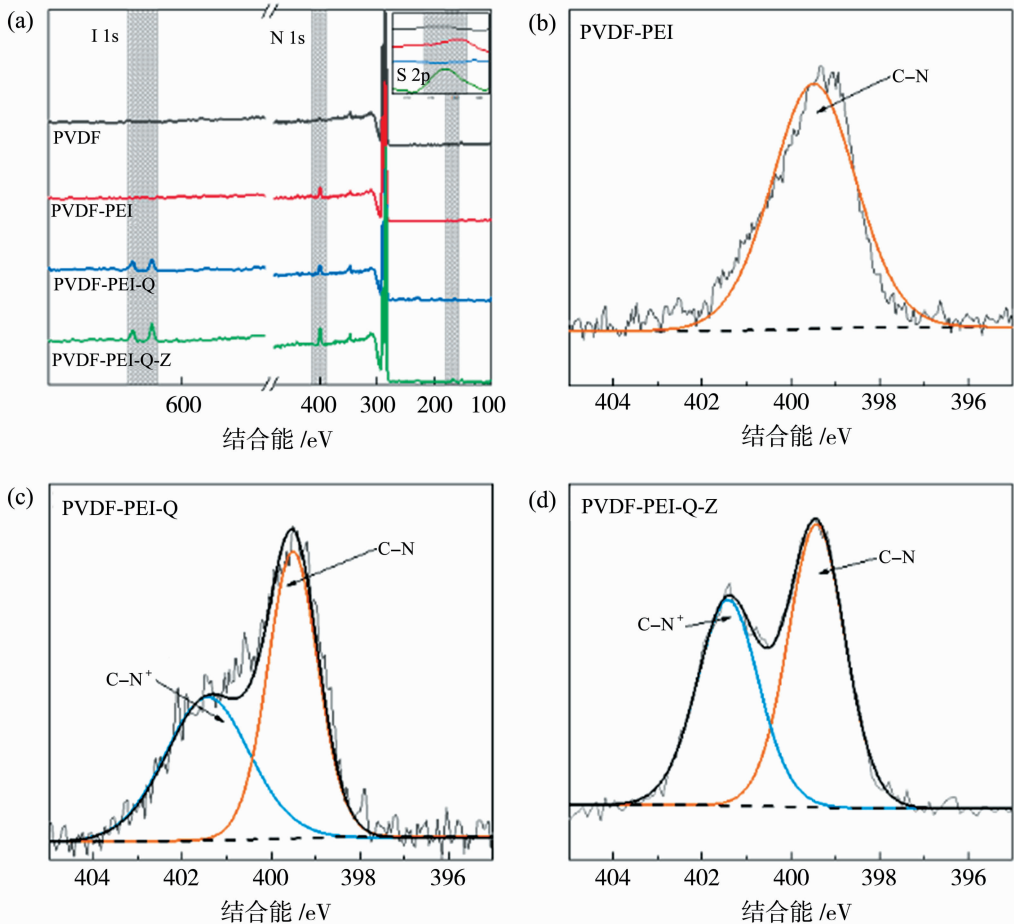


图 3 膜的 X 射线光电子能谱图(a)及高分辨 N 1s 信号谱[(b)~(d)]

Fig. 3 Wide-scan XPS spectra (a) and core-level N 1s [(b)~(d)] of membranes

表2 XPS检测的膜表面元素原子组成

Table 2 Element atom composition in surface layer of membranes measured by XPS

膜编号	表面元素原子组成/%				
	C	F	O	N	S
PVDF	51.84	48.0	0.16	0	0
PVDF-PEI	55.41	41.85	1.12	1.62	0
PVDF-PEI-Q	57.59	39.06	0.93	2.42	0
PVDF-PEI-Q-Z	66.42	24.77	5.75	2.29	0.67

### 2.2 膜的形貌和孔径

PVDF及PVDF/PEI膜的SEM图像如图4所示。所有膜均显示出致密皮层和指状孔结构,引入PEI后膜表面粗糙度增加、膜孔径有所增大。从膜的PEG截留率和孔径分布(图5、表3)可知,三种共

混膜的孔径分布在10~100 nm之间,膜截留分子量分别为 $5.92 \times 10^6$ 、 $4.83 \times 10^6$ 和 $4.56 \times 10^6$  Da,对应的截留孔径依次为76.8 nm、68.4 nm和66.4 nm。膜孔径有逐渐减小的趋势,原因是随着从PVDF-PEI膜到PVDF-PEI-Q-Z膜,PEI组分

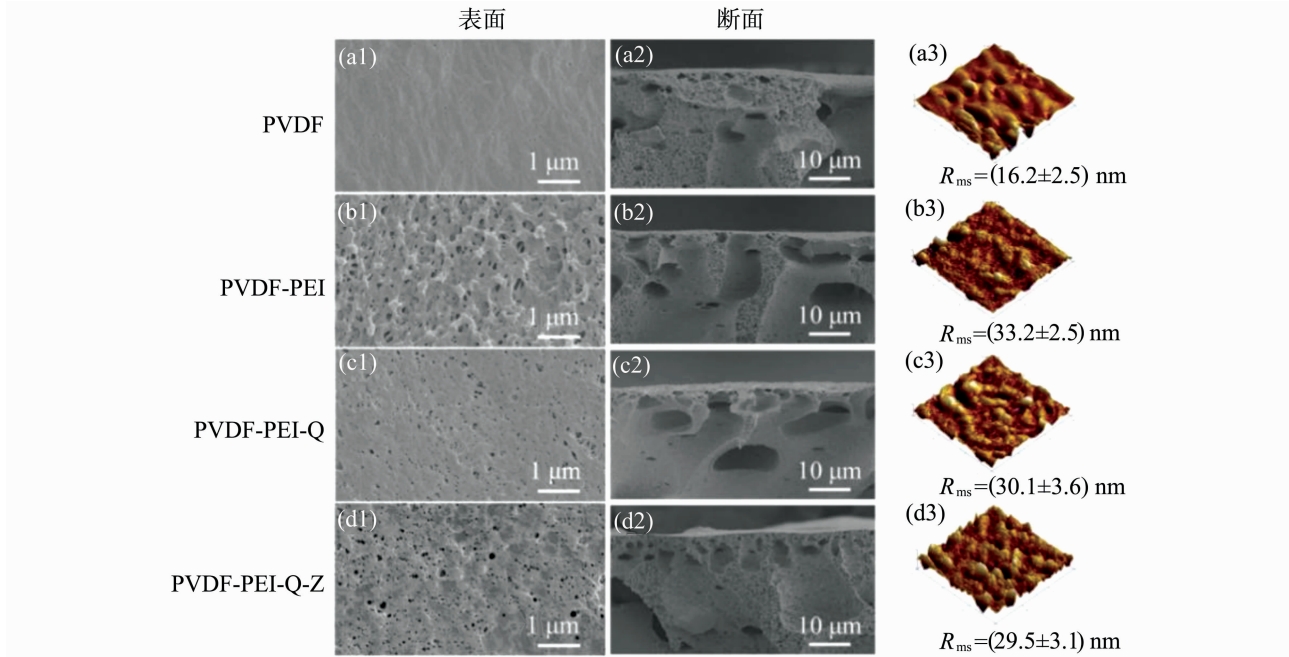


图4 膜的表面、断面SEM图像及表面AFM图像

Fig. 4 The surface and cross-section SEM images and AFM images of membranes

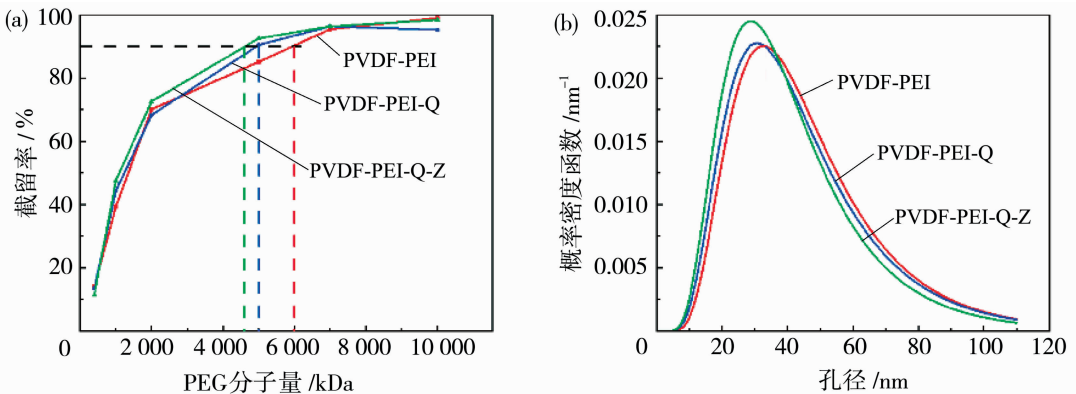


图5 膜的PEG截留率(a)和孔径分布(b)

Fig. 5 PEG rejection ratio (a) and pore size distribution (b) of membranes

表 3 膜的截留分子量和孔径

Table 3 MWCO and pore size of membranes

膜样品	孔隙率/%	平均孔径/nm	截留分子量/ $\times 10^6$ Da	截留孔径/nm
PVDF	50.4	3.81	0.22	11.9
PVDF-PEI	87.6	32.9	5.92	76.8
PVDF-PEI-Q	85.2	31.1	4.83	68.4
PVDF-PEI-Q-Z	90.1	28.2	4.56	66.4

交联和缠结度逐步提高,导致成膜孔径的减小。但从孔径和截留分子量看,三种膜样品都属于超滤膜且孔径相当,用于分析 PEI 组成与膜性能的关系是合适的。

### 2.3 膜的荷电、亲水及蛋白质吸附性质

膜表面 Zeta 电位测试结果[图 6(a)]发现, PVDF 膜的等电点为 5.80,这是水中的氢氧根离子在聚合物材料表面吸附引起的<sup>[33]</sup>。三种共混膜的等电点的 pH 值都在 7.80 以上,高于 PVDF 膜,均显出荷正电特性,这些结果与图 1 所示几种膜中氨

基、季铵盐和两性离子组分应表现的荷电特性预测结果一致。PVDF-PEI-Q 膜具有最强的正电特性(电位最大、等电点 pH 值最高,  $\text{pH}=9.26$ ),从原理上<sup>[23]</sup>也预示着该膜较其他超滤膜,具有最强的蛋白质吸附性和最好的杀菌性<sup>[32]</sup>。对于 PVDF-PEI 膜,其中的伯胺、仲胺和叔胺等氨基,在较低的 pH 值下质子化<sup>[34]</sup>而使膜表现为荷正电特性;对于 PVDF-PEI-Q-Z 膜,两性离子降低膜的荷正电特性,但其中的叔胺等基团的质子化也使膜表现出一定的荷正电特性。

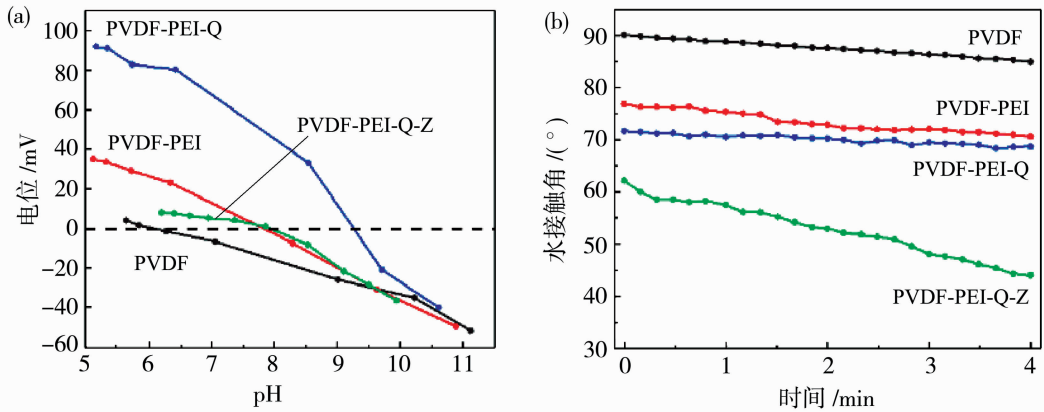


图 6 膜的表面 Zeta 电位(a)和水接触角(b)

Fig. 6 Zeta potential curves (a) and water contact angle (b) of membranes

图 6(b)为膜样品的动态水接触角。根据接触角与亲水性关系的原理<sup>[35]</sup>,几种膜亲水性顺序为 PVDF-PEI-Q-Z>PVDF-PEI-Q>PVDF-PEI>PVDF。这些结果与膜中 PEI 组分变化,即两性离子、长链季铵盐和氨基等组分亲水性逐渐降低的规律一致<sup>[36]</sup>。PVDF-PEI-Q 膜和 PVDF-PEI 膜水接触角相近的原因是,虽然季铵化提高了膜的亲水性,但长链烷基的引入提高了膜的疏水性,因而二者水接触角相近。而两性离子化改性后,在超滤膜表面形成水合层,亲水性提高,水接触角降低。这些结果表明,采用 PEI 与 PVDF 共混、季铵化、两性离子化转化,既可以调控膜的荷电性,也可以赋予膜良好

的亲水性。

基于蛋白质静态吸附量可表示膜污染的原理<sup>[37-38]</sup>,分析了膜的 BSA 吸附荧光谱(图 7)。可以看出,尽管 PVDF-PEI 和 PVDF-PEI-Q 的亲水性比 PVDF 好,但两种膜吸附 BSA 的荧光强度[相对强度(RFI)分别为 214.9%及 106.1%]均高于疏水性 PVDF 膜(相对强度 100%),表明含氨基或季铵盐基团膜表面的荷正电特性加强了对荷负电 BSA 的吸附<sup>[39]</sup>。而对于 PVDF-PEI-Q-Z 膜,其中的两性离子的亲水性和抗蛋白吸附性,使得该膜表面吸附的 BSA 量显著降低,表现的荧光强度(30.8%)显著低于其他三种膜样品,这也预示着该膜应具备最

佳的抗污染性能。

### 2.4 膜的过滤及抗污性能

图 8 为膜的纯水通量、对 BSA 的截留以及以 BSA 为模型污染物测定的过滤-清洗过程中通量的变化。从图 8(a)可以看出, PVDF 膜的纯水通量小, 原因是膜的孔径小(表 3)、膜表面孔隙率低(图 4); PVDF 膜对 BSA 的截留率也比较低, 原因是 BSA 的分子量( $6.7 \times 10^4$ )远小于 PVDF 膜的截留分子量( $2.2 \times 10^5$ )。对于三种 PVDF/PEI 共混膜, 纯水通量远远高于 PVDF 膜, 原因在于膜具有更好的亲水性、更大的孔径和更高的表面孔隙率。三种

共混膜对 BSA 的截留率在 80%~85%之间, 其原因可能是 PVDF-PEI、PVDF-PEI-Q 和 PDF-PEI-Q-Z 膜表面正电荷与荷负电的 BSA 的吸附, 快速形成 BSA 沉积层, 从而相当于减小膜的等效孔径。

从图 8(b)、8(c)的 BSA 过滤-清洗过程中通量变化和恢复的结果发现, BSA 吸附量最高的 PDF-PEI-Q 具有最低的 FRR 和  $R_r$ , 以及最高的  $R_{ir}$ , 原因是膜荷正电的季铵盐与荷负电的 BSA 之间的强吸附作用; 而 BSA 吸附量最低的 PDF-PEI-Q-Z 具有最高的 FRR 和  $R_r$ , 以及最低的  $R_{ir}$ , 抗污染性最佳。

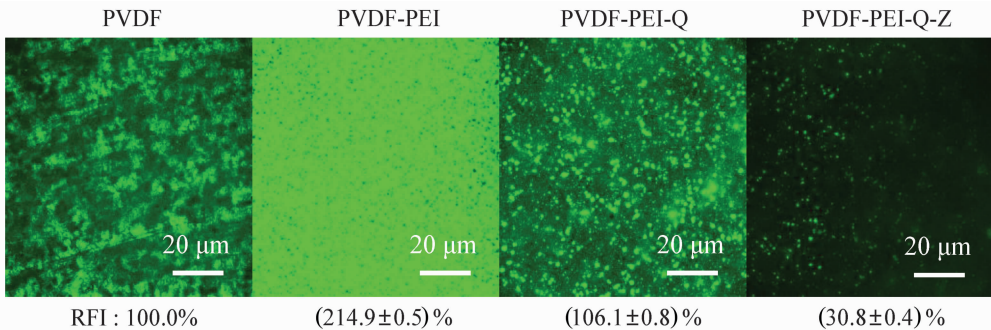


图 7 膜表面吸附 BSA 荧光及荧光强度

Fig. 7 Fluorescence images and intensities of membrane after absorbing BSA

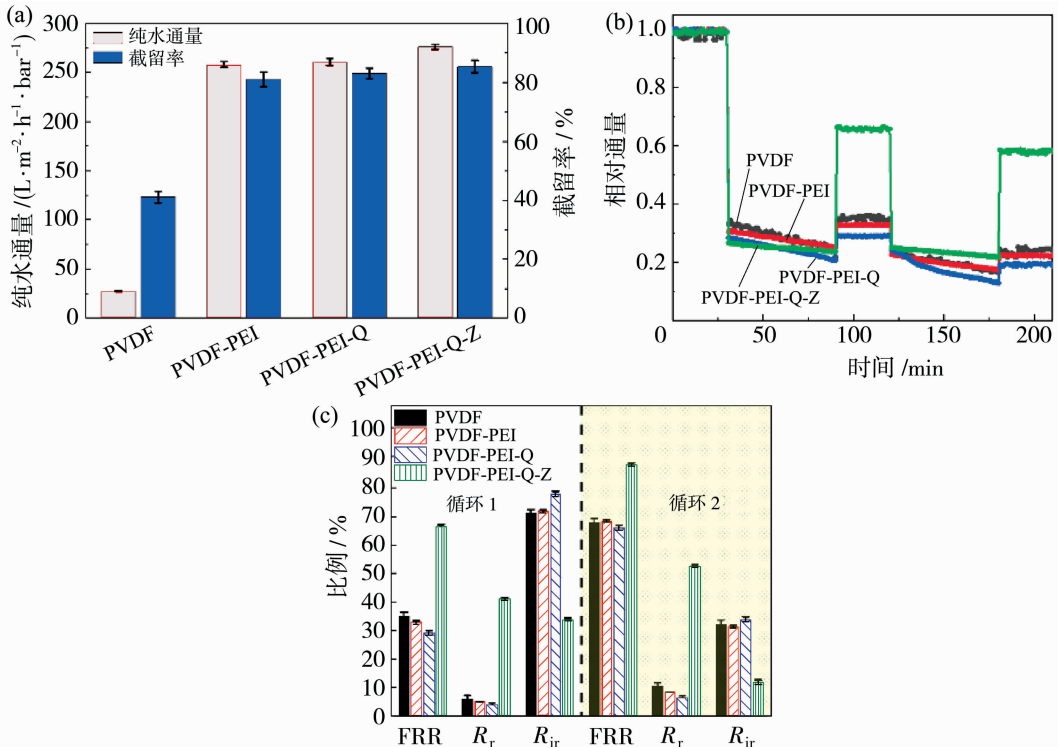


图 8 膜纯水通量和 BSA 截留率(a), BSA 溶液相对通量(b)及污染性质分析(c)

Fig. 8 Pure water flux and BSA rejection (a), relative flux in filtration of BSA solution (b) and fouling resistance analysis (c) for membranes

## 2.5 膜的抗菌性能

几种膜表面大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长情况和抑菌率如图 9 所示。以 PVDF 膜为参照空白,含有氨基的 PVDF-PEI 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 29.5%、19.5%,抑菌活性较低,原因是膜表面氨基的荷正电性较弱导致与细菌的结合作用较弱,而且没有长链,膜与细菌的烷基链穿刺作用缺失,导致膜的抑菌活性较低。对 PVDF-PEI-Q 膜,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别为 99.9%和 99.7%,抑菌率很高,原因是膜中季铵盐的强荷正电性与细菌的强静电作用,以及烷基长链对细菌外膜的穿刺作用促进

细菌外膜的破坏和细菌的失活。对含有两性离子、季铵盐和长烷基链三类基团的 PVDF-PEI-Q-Z 膜,大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率分别高达 99.9%和 98.9%,其中发挥抑菌作用的还是长链季铵盐基团,主要原因也是季铵盐的静电作用和烷基长链的穿刺作用。结合前述膜的 BSA 吸附以及 BSA 吸附过程中的通量恢复性能看, PVDF-PEI-Q-Z 膜表现出最佳亲水、抑制蛋白吸附、抗污染和抗菌性能。这些结果表明,季铵盐基团的引入显著地提高了超滤膜的抗菌性能,两性离子基团不会干扰季铵盐基团的杀菌效率,但提高了膜的抗污染性。

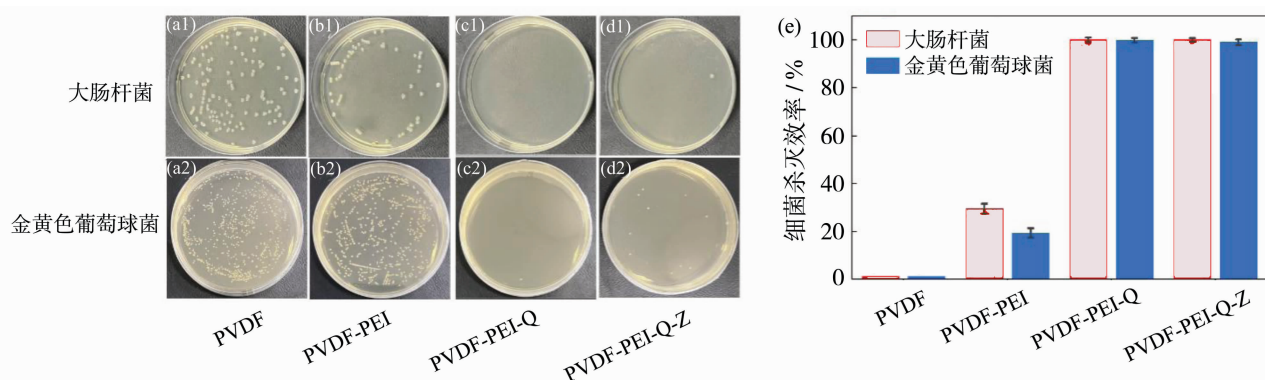


图 9 膜表面细菌生长[(a)~(d)]和抑菌率(e)

Fig. 9 Viable colonies growing [(a)~(d)] and antibacterial ratio (e) on membranes

## 3 结论

将 PEI 与 PVDF 在制膜液中共混和原位反应,采用 NIPS 成膜过程,在 PVDF 超滤膜表面成功构建了氨基、含长链季铵盐和两性离子的功能基团,实现了膜的亲水化、荷电性及 BSA 吸附调控,发现了氨基、季铵盐和两性离子影响 PVDF 膜性能的基本规律,所制备的含有两性离子、季铵盐和长烷基链三类基团的 PVDF-PEI-Q-Z 膜,具有最佳亲水、抑制蛋白吸附、抗污染和抗菌性能。有关结果对荷正电超滤膜构效关系的认识,以及兼具抗污染、抗菌性能超滤膜的开发具有重要的意义。

## 参考文献:

[1] Dai J N, Wang S, Chen P, *et al.* Fabrication of ultrafiltration membranes with improved antifouling and antibacterial capability by surface modification of quaternary ammonium[J]. *Eur Polym J*, 2023, 193: 112083-112091.

[2] Huang Z, Wang L, Xu Y, *et al.* Bifunctional binder enables controllable deposition of polysulfides for high-loading Li-S battery[J]. *Chem Eng J*, 2022, 443: 136347-136354.

[3] Wang C, Xue Y, Tian H, *et al.* Tri-functional unit groups contained polyurethane composites with excellent antibacterial property and biocompatibility[J]. *J Polym Sci*, 2022, 60(15): 2383-2394.

[4] Naziri A, Sadeghi T, Vatanpour V, *et al.* CuCr NLDH-Graphene oxide blended polyvinyl chloride ultrafiltration membrane with improved permeability and antifouling behavior[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 317: 123931-123942.

[5] Ayyaru S, Ahn Y H. Fabrication and application of novel high strength sulfonated PVDF ultrafiltration membrane for production of reclamation water[J]. *Chemosphere*, 2022, 305: 135416-135427.

[6] 徐佳峰, 王 函, 陈 艳, 等. 亲水超滤膜 PVDF/CS-HDH-Cl 的制备及其抗菌性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 103-109.

[7] Xue Q, Cao H, Meng F N, *et al.* Cell membrane

- mimetic coating immobilized by mussel-inspired adhesion on commercial ultrafiltration membrane to enhance antifouling performance [J]. *J Membr Sci*, 2017, 528: 1-11.
- [8] 胡虹, 董君, 林小城. 溴化聚苯醚超滤膜的表面亲水改性[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(2): 22-29.
- [9] Ostuni E, Chapman R G, Holmlin R, *et al.* A survey of structure-property relationships of surfaces that resist the adsorption of protein[J]. *Langmuir*, 2001, 17(18): 5605-5620.
- [10] Xie W C, Tiraferri A, Ji X Y, *et al.* Green and sustainable method of manufacturing anti-fouling zwitterionic polymers-modified poly(vinyl chloride) ultrafiltration membranes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 591(10): 343-351.
- [11] Chiang Y C, Chang Y, Higuchi A, *et al.* Sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property[J]. *J Membr Sci*, 2009, 339(1/2): 151-159.
- [12] Nayak K, Kumar A, Tripathi B. Molecular grafting and zwitterionization based antifouling and underwater superoleophobic PVDF membranes for oil/water separation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 643: 120038-120052.
- [13] Li D X, Wei Q L, Wu C X, *et al.* Superhydrophilicity and strong salt-affinity: Zwitterionic polymer grafted surfaces with significant potentials particularly in biological systems [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 278(4): 102141-102158.
- [14] Mudau F H, Hassard F, Motsa M M, *et al.* Multifunctional heterogeneous ion-exchange membranes for ion and microbe removal in low-salinity water[J]. *Polymer*, 2023, 15(4): 843-867.
- [15] Lu Y Q, Ma H, Chen F Y, *et al.* Bioinspired under-liquid superlyophobic PVDF membrane via synchronous in-situ growth of silver nanoparticles for oil/water emulsion separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121419-121429.
- [16] Qiu Z W, Chen J S X, Dai R B, *et al.* Modification of ultrafiltration membrane with antibacterial agent intercalated layered nanosheets: Toward superior antibiofouling performance for water treatment [J]. *Water Res*, 2022, 219: 118539-118550.
- [17] Cihanoglu A, Schiffman J D, Altinkaya S A. Biofouling-resistant ultrafiltration membranes via codeposition of dopamine and cetyltrimethylammonium bromide with retained size selectivity and water flux [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(33): 38116-38131.
- [18] Xu Z H, Ye X W, Hu P, *et al.* Azido-group functionalized graphene oxide/polysulfone mixed matrix ultrafiltration membrane with enhanced interfacial compatibility for efficient water and wastewater treatment [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 283: 120162-120172.
- [19] Asadi A, Gholami F, Nazari S, *et al.* Preparation of antifouling and antibacterial polyvinylidene fluoride membrane by incorporating functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *J Water Process Eng*, 2022, 49: 103042-103058.
- [20] Aymonier C, Schlotterbeck U, Antonietti L, *et al.* Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties[J]. *Chem Commun*, 2002, (24): 3018-3019.
- [21] Zhou Y, Jiang Y Z, Zhang Y, *et al.* Improvement of antibacterial and antifouling properties of a cellulose acetate membrane by surface grafting quaternary ammonium salt [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(33): 38358-38369.
- [22] Zhu M M, Fang Y, Chen Y C, *et al.* Antifouling and antibacterial behavior of membranes containing quaternary ammonium and zwitterionic polymers[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 584(4): 225-235.
- [23] Möckel D, Staude E, Dalcin M, *et al.* Tangential flow streaming potential measurements; hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes[J]. *J Membr Sci*, 1998, 145(2): 211-222.
- [24] Kim D Y, Kim M, Jeon S, *et al.* In situ modification of ultrafiltration membranes with eco-friendly pyrogallol/taurine to enhance antifouling performance [J]. *J Membr Sci*, 2023, 688: 122114-122124.
- [25] Yu W H, Gan Z Q, Wang J Q, *et al.* A novel negatively charged nanofiltration membrane with improved and stable rejection of Cr(VI) and phosphate under different pH conditions[J]. *J Membr Sci*, 2021, 639: 119756-119766.
- [26] Singh S, Khulbe K, Matsuura T. Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy[J]. *J Membr Sci*, 1998, 142: 111-127.
- [27] Jiang J H, Zhu L P, Zhu L J, *et al.* Antifouling and antimicrobial polymer membranes based on bioinspired polydopamine and strong hydrogen-bonded poly(*N*-vinyl pyrrolidone) [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,

- 2013, 5(24): 12895-12904.
- [28] Jian Z W, Wang H, Liu M L, *et al.* Polyurethane-modified graphene oxide composite bilayer wound dressing with long-lasting antibacterial effect [J]. Mater Sci Eng, C, 2020, 111: 110833-110844.
- [29] Kepiro I E, Marzuoli I, Hammond K, *et al.* Engineering chirally blind protein pseudocapsids into antibacterial persisters[J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 1609-1622.
- [30] Cui Y, Yao Z K, Zheng K, *et al.* Positively-charged nanofiltration membrane formed by quaternization and cross-linking of blend PVC/P (DMA-co-MMA) precursors[J]. J Membr Sci, 2015, 492: 187-196.
- [31] Li X L, Zhu L P, Xu Y Y, *et al.* A novel positively charged nanofiltration membrane prepared from *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate by quaternization cross-linking[J]. J Membr Sci, 2011, 374(1/2): 33-42.
- [32] Kakihana Y, Cheng L, Fang L F, *et al.* Preparation of positively charged PVDF membranes with improved antibacterial activity by blending modification: effect of change in membrane surface material properties [J]. Colloids Surfaces A, 2017, 533: 133-139.
- [33] Burns D B, Zydeny A L. Buffer effects on the zeta potential of ultrafiltration membranes [J]. J Membr Sci, 2000, 172(1/2): 39-48.
- [34] Dong Z X, Wei H, Mao J, *et al.* Synthesis and responsive behavior of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) brushes grafted on silica nanoparticles and their quaternized derivatives[J]. Polymer, 2012, 53(10): 2074-2084.
- [35] Wang J, Qin L J, Lin J Y, *et al.* Enzymatic construction of antibacterial ultrathin membranes for dyes removal[J]. Chem Eng J, 2017, 323: 56-63.
- [36] Wen X, He C, Hai Y, *et al.* Fabrication of an antifouling PES ultrafiltration membrane via blending SPSF[J]. RSC Adv, 2022, 12(3): 1460-1470.
- [37] Liu L, Huang L K, Shi M L, *et al.* Amphiphilic PVDF-*g*-PDMAPMA ultrafiltration membrane with enhanced hydrophilicity and antifouling properties[J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(42): 48049-48061.
- [38] Chen Z, Du X A, Liu Y, *et al.* A high-efficiency ultrafiltration nanofibrous membrane with remarkable antifouling and antibacterial ability[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(31): 15191-15199.
- [39] Burgess R R. Use of polyethyleneimine in purification of DNA-binding proteins[M]//Methods in Enzymology. Elsevier, 1991: 3-10.

## Antibacterial and antifouling PEI/PVDF ultrafiltration membranes prepared via an in-situ reactive modification route

HAN Jun<sup>1</sup>, ZHANG Haibing<sup>2</sup>, SU Qianwei<sup>1</sup>, JIANG Yani<sup>1</sup>,  
ZHAO Yu<sup>1</sup>, SUN Tong<sup>1</sup>, XUE Yunyun<sup>1,3</sup>, ZHU Ziran<sup>1</sup>,  
HUANG Qiang<sup>1,2</sup>, FANG Chuanjie<sup>3</sup>, ZHU Weiwei<sup>2</sup>, ZHU Baoku<sup>1,3</sup>

(1. Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Center of Membrane and Water Treatment MOE, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Sinochem Lantian Co., Ltd., Hangzhou 310051, China; 3. Shaoxing Institute, Zhejiang University, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** The absorption of organic substance and formation of biofilm contribute the main roles for fouling in ultrafiltration (UF) process. To create the UF membrane with antifouling and antibacterial performances, in this work, the poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(ethylene imine) (PEI) blend membranes were proposed and fabricated via a combining route of in situ reaction in casting solution (including sequential crosslinking, ammonification, quaternization and zwitterionization) and non-solvent induced phase separation process. The effects of amine, alkyl contained quaternary ammonium and zwitteric ion units in membranes on the hydrophilicity, protein absorption, antifouling and antibacterial

(下转第 77 页)

## Preparation of anti-fouling and high-flux $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composite ultrafiltration membranes with the aiding of polyvinyl alcohol

WEI Jingru<sup>1,2</sup>, CHEN Guowei<sup>1</sup>, CHEN Xianfu<sup>1</sup>, KE Wei<sup>1</sup>,  
QIU Minghui<sup>1</sup>, CAI Daniu<sup>3</sup>, CHEN Jie<sup>3</sup>, FAN Yiqun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering for Materials, School of Chemical Engineering and Technology, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Qingyuan Innovation Laboratory, Quanzhou 362801, China; 3. Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** Ceramic membranes have attracted much attention in the treatment of oily wastewater due to their advantages such as narrow pore size distribution and high hydrophilicity. To develop anti-fouling and high-flux ceramic membranes,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with high hydrophilicity was used as the membrane layer material in this study. By combining the steric hindrance effect of polyvinyl alcohol (PVA), an intact and defect-free  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  membrane layer was prepared on a macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support. The effects of PVA addition level on the sol and membrane layer were systematically investigated. The results showed that an intact  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic composite ultrafiltration membrane was obtained when the PVA addition level was 1.0% (mass fraction), with a molecular weight cut-off of about 450 kDa, a corresponding Stock size of about 26 nm, and a high pure water permeance of 6 800 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ). The test results of contact angle and surface tension showed that the composite membrane had excellent anti-fouling performance and hydrophilic properties. In the filtration and separation of 1 000 mg/L oil-in-water emulsion, the removal rate of oil droplets by the composite membrane was close to 100%, and the flux was stable at about 430 L/( $\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ), which was almost twice of the flux of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  microfiltration membrane. After simple rinsing with pure water, the flux of the composite membrane could be restored to about 70%, indicating its excellent cleanability and anti-fouling performance. The  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic composite membrane prepared in this study shows potential in oily wastewater treatment, and is expected to provide technical reference for industrial application.

**Key words:** iron oxide; ceramic composite membrane; polyvinyl alcohol; anti-fouling; oil-water separation

(上接第 47 页)

properties of PVDF/PEI membranes were investigated. It was found that the membrane of alkyl contained quaternary ammonium behaved better hydrophilicity and antibacterial performance, but the antifouling property was worse due to the strong absorption of protein. The PVDF/PEI membrane containing quaternary ammonium and zwitteric ion, the excellent hydrophilic, antifouling and antibacterial properties were realized simultaneously. Basing above results, it could be primarily concluded that in situ quaternization and zwitterionization of PEI in casting solution provide an ideal and applicable choice for preparation of antifouling and antibacterial blend UF membranes.

**Key words:** poly(vinylidene fluoride); poly(ethylene imine); ultrafiltration membrane; in-situ reaction; antifouling; antibacterial