

# 抗菌超滤膜的研究进展

陈义丰<sup>1</sup>, 余建峰<sup>2</sup>, 张亚涛<sup>1</sup>, 张敬一<sup>1</sup>, 张浩勤<sup>1</sup>, 刘金盾<sup>1</sup>

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001;

2. 宜兴市威达环保设备有限公司, 江苏 宜兴 214214)

**摘要:** 为了改善超滤膜的使用寿命, 其抗菌性能研究已成为近几年研究的热点。主要从膜表面改性和膜材料改性 2 个方面综述了抗菌超滤膜的制备方法, 重点介绍了表面涂覆、表面接枝和共混法这 3 种常用改性方法的特点以及改性后膜的抗菌效果, 并指出制备抗菌超滤膜所存在的问题, 以及今后的发展方向。

**关键词:** 超滤膜; 抗菌性; 表面改性; 材料改性

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2012)03-0021-05

## Research progress in antibacterial ultrafiltration membrane

CHEN Yi-feng<sup>1</sup>, YU Jian-feng<sup>2</sup>, ZHANG Ya-tao<sup>1</sup>, ZHANG Jing-yi<sup>1</sup>, ZHANG Hao-qin<sup>1</sup>, LIU Jin-dun<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Yixing Weida Environment Protection Equipment Co., Ltd., Yixing 214214, China)

**Abstract:** In order to improve the service life of the ultrafiltration membrane, the antibacterial properties has become one of the focuses in recent years. The preparation methods of antibacterial ultrafiltration membrane are introduced in the aspects of membrane surface modification and membrane materials modification. Three common preparation methods such as surface coating, surface grafting and blending method are highlighted. The characteristics of the three modification method and antibacterial effect of modified membrane are described. The problems in the preparation of antibacterial ultrafiltration membrane and development trends in the future are pointed out as well.

**Key words:** ultrafiltration membrane; antibacterial activity; surface modification; material modification

超滤是近 30 年来崛起的膜分离技术, 广泛应用于大分子组成与低分子质量物质的分离, 包括水处理、食品工业、医药、化工等领域<sup>[1-3]</sup>。但是, 目前所使用的超滤膜大多不具备抗菌能力, 在使用过程中, 膜极易受到料液中细菌的侵害而造成生物污染, 导致膜的渗透性能降低, 严重影响膜的使用效率和寿命<sup>[4-5]</sup>。

膜的生物污染主要是由以下几个步骤<sup>[4, 6]</sup>造成的: 首先细菌吸附在膜表面并发生黏附; 黏附的细菌进而在膜表面生长繁殖并分泌胞外聚合物, 并且繁殖产生的细菌也黏附在膜表面; 随着菌落的扩大, 胞外聚合物相互粘连, 最终在膜表面形成一层生物膜。目前, 解决膜生物污染的共同策略是制备具有抗菌性能的膜。本文从膜表面改性和膜材料改性 2 个方面总结了当前抗菌超滤膜的制备方法, 前者致力于在膜表面引入抗菌基团以提高膜的抗菌性能, 后者则致力于在膜材料中引入抗菌剂以改善膜的抗菌性能。

## 1 膜表面改性

膜表面改性是指通过涂覆、接枝等手段, 在膜表

面引入抗菌剂来提高膜的抗菌性能。目前在膜表面引入抗菌剂主要有金属离子、壳聚糖、季铵盐等。在使用过程中, 膜表面的抗菌剂能减少细菌的吸附或杀灭膜表面黏附的细菌, 从而阻止生物膜的形成。

### 1.1 涂覆改性

涂覆改性是一种常用的对膜表面进行改性的方法, 通常的做法是直接将抗菌剂涂覆于膜表面, 或将膜置于含抗菌剂的溶液中浸泡一段时间, 待达到吸附平衡后取出。

Wang 等<sup>[7]</sup>用玻璃杯将壳聚糖/PEG 溶液涂在用臭氧预处理过的聚丙烯膜表面, 并在 60℃ 下固化 12 h, 之后用 80℃ 的热水溶解掉 PEG, 最后用戊二醛溶液对膜表面的壳聚糖进行交联。通过活/死细菌染色法考察了膜对细菌的黏附能力。结果表明, 只有较少的细菌吸附在复合膜上, 复合膜能够非常有效地阻止生物膜的形成。

Vakuliuk 等<sup>[8]</sup>将 PET 膜置于胍基低聚物的水溶液中浸泡进行表面改性, 吸附时间为 0.08 ~ 72 h, 吸附过程中, 膜被定期取出作表征, 直到吸附平衡。结果表明, 改性膜的抗菌活性同时依赖于改性液的

收稿日期: 2011-12-26; 修回日期: 2012-01-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21106137); 高等学校博士学科点专项科研基金(20114101120001); 郑州市创新型科技人才队伍建设工程项目

作者简介: 陈义丰(1987-), 男, 硕士生; 张亚涛(1980-), 男, 博士, 讲师, 主要从事抗菌膜的研究, 通讯联系人, 0371-67781724, zhangyatao@zzu.edu.cn。

浓度和吸附时间。改性液浓度越高,抗菌活性越强;吸附时间越长,膜的抗菌活性越强。但是在膜表面吸附胍基低聚物,会降低膜的孔径,从而降低膜的渗透性能。

涂覆改性法的优点是操作简便,效果明显;但膜表面涂覆上一层抗菌剂后,往往在一定程度上改变了膜表面的孔径与孔径分布,同时因为涂覆的抗菌层与基膜之间主要通过物理作用而不是化学键相结合,抗菌层容易从基膜表面脱落,随着膜操作时间的延伸,抗菌性能逐渐下降。

## 1.2 接枝改性

接枝改性使得功能基团以化学键与膜表面键合,不会引起功能基团的流失,解决了涂覆改性抗菌层容易从基膜表面脱落的缺点。主要是指通过化学处理、辐射处理、等离子体诱导、光催化等技术<sup>[9]</sup>,在膜表面产生自由基的活性增长点,产生的活性增长点引发功能性高分子或聚合物单体在膜表面发生接枝反应,在膜表面形成功能性的接枝层。

Cao 等<sup>[10]</sup>首先将 PES 与磺化的 PES (SPES) 混合制备了 PES/SPES 混合膜,再将混合膜放置在 AgNO<sub>3</sub> 溶液中,通过配位键让混合膜表面吸附大量的 Ag<sup>+</sup>,再用维生素 C 将 Ag<sup>+</sup> 还原成纳米银,从而

制备了 PES/SPES 膜表面附着有纳米银颗粒的 (PES/SPES) -Ag 膜。抑菌实验结果表明,所制备的膜对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有较好的抑制作用。可以扩展 PES 膜在生物医学设备和食品加工工业领域的应用。

Yao 等<sup>[11]</sup>用纺丝法制备了聚氨酯纤维膜,利用紫外光的引发在等离子体预处理过的膜表面接枝 4-乙炔基吡啶,并对接枝的吡啶基团进行季铵化。虽然接枝对膜表面形貌和膜结构几乎无影响,但降低了膜的抗拉强度。季铵化的聚氨酯纤维膜具有高效的抗菌活性,在高效过滤器、防护纺织品和生物医学设备上具有巨大的应用潜力。

使用上述接枝的方法将抗菌单体接到膜表面,使得抗菌聚合物链以化学键覆盖在膜表面,由于杀菌基团集中在载体表面且浓度高,使得杀菌时间缩短。但是膜表面的链长会对膜的性能以及对杀菌活性有较大影响。

表面活性可控自由基聚合法可以根据要求控制表面改性层的分子质量和厚度,从而对材料表面实施可控修饰,得到表面改性层组成以及结构可控的表面改性材料。在常用的方法中,ATRP 由于其具有适用的单体种类广泛以及适合于多种聚合体系等

(上接第 20 页)

- [19] Koszelewski D, Lavandera I, Clay D *et al.* Asymmetric synthesis of optically pure pharmacologically relevant amines employing omega-transaminases [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2008, 350 (17): 2761 - 2766.
- [20] Koszelewski D, Goritzer M, Clay D *et al.* Synthesis of optically active amines employing recombinant omega-transaminases in *E. coli* Cells [J]. *Chemcatchem* 2010 2(1): 73 - 77.
- [21] Koszelewski D, Clay D, Faber K *et al.* Synthesis of 4-phenylpyrrolidin-2-one via dynamic kinetic resolution catalyzed by omega-transaminases [J]. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* 2009 60 (3/4): 191 - 194.
- [22] Truppo M D, Rozzell J D, Turner N J. Efficient production of enantiomerically pure chiral amines at concentrations of 50 g/L using transaminases [J]. *Organic Process Research & Development*, 2010, 14(1): 234 - 237.
- [23] Fuchs M, Koszelewski D, Tauber K *et al.* ChemInform Abstract: Chemoenzymatic asymmetric total synthesis of (S)-Rivastigmine using  $\omega$ -transaminases [J]. *ChemInform*, 2010, 41(50): 5500 - 5502.
- [24] Mutti F G, Fuchs C S, Pressnitz D *et al.* Stereoselectivity of four (R)-selective transaminases for the asymmetric amination of ketones [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(17): 3227 - 3233.
- [25] Höhne M, Kuhl S, Robins K *et al.* Efficient asymmetric synthesis of

chiral amines by combining transaminase and pyruvate decarboxylase [J]. *Chem Bio Chem* 2008 9(3): 363 - 365.

- [26] Yun H, Yang Y H, Cho B K *et al.* Simultaneous synthesis of enantiomerically pure (R)-1-phenylethanol and (R)- $\alpha$ -methylbenzylamine from racemic  $\alpha$ -methylbenzylamine using omega-transaminase/alcohol dehydrogenase/glucose dehydrogenase coupling reaction [J]. *Biotechnol Lett* 2003 25(10): 809 - 14.
- [27] Koszelewski D, Lavandera I, Clay D *et al.* Formal asymmetric biocatalytic reductive amination [J]. *Angewandte Chemie-International Edition* 2008 47(48): 9337 - 9340.
- [28] Truppo M D, Turner N J, Rozzell J D. Efficient kinetic resolution of racemic amines using a transaminase in combination with an amino acid oxidase [J]. *Chemical Communications*, 2009, (16): 2127 - 2129.
- [29] Ward J, Wohlgemuth R. High-yield biocatalytic amination reactions in organic synthesis [J]. *Current Organic Chemistry*, 2010, 14(17): 1914 - 1927.
- [30] Yi S S, Lee C W, Kim J *et al.* Covalent immobilization of omega-transaminase from *Vibrio fluvialis* JS17 on chitosan beads [J]. *Process Biochemistry* 2007 2(5): 895 - 898.
- [31] Koszelewski D, Müller N, Schrittwieser J H *et al.* Immobilization of omega-transaminases by encapsulation in a sol-gel/celite matrix [J]. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic* 2010 63(1/2): 39 - 44. ■

优势而被人们广泛使用<sup>[12-13]</sup>。

Yao等<sup>[14]</sup>采用ATRP法对聚丙烯中空纤维膜表面进行接枝改性,将聚甲基丙烯酸聚乙二醇酯和聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯的嵌段共聚物接枝到聚丙烯中空纤维膜表面,最后对膜表面的胺基进行季铵化。该实验能通过ATRP的时间来控制接枝长度,从而来调节膜表面的孔径。抗菌结果表明,改性后的膜具有持久的抗菌和抗污染性能。这种改性方法能拓展聚丙烯膜作为生物医学材料在血液氧合、血液透析等领域的应用。

Qiu等<sup>[15]</sup>采用相转化法制备了氯甲基聚砜膜。同样通过ATRP方法在膜表面接枝上聚4-乙烯基吡啶,并利用接枝上的吡啶环来络合 $\text{Cu}^{2+}$ 。接枝反应后膜的平均孔径略有减小,但对膜孔结构影响较少。当 $\text{Cu}^{2+}$ 质量分数为0.65%时,膜的抑菌率为71.8%;当 $\text{Cu}^{2+}$ 质量分数为2.49%时,膜的抑菌率达到了100%。用吡啶络合 $\text{Cu}^{2+}$ 的方法还能减缓 $\text{Cu}^{2+}$ 在膜表面的流失。用这种方法制备的膜在废水处理领域具有巨大的应用潜力。

表面接枝的方法得到的膜表面功能基团以化学键与膜表面键合,功能基团不容易流失。优点是改性效果具有持久性,并且效果明显;但是表面接枝过程较复杂,并且接枝过程对原膜也会造成一定程度的破坏。

## 2 膜材料改性

目前对膜材料进行改性的方法主要是共混改性。主要是将抗菌剂与膜材料共同混合在铸膜液中,使用搅拌等外力配制混合均匀的铸膜液,然后通过常用的相转化法制备超滤膜。共混法不仅简单易行,并且使用该方法制备的超滤膜同时具有膜材料和抗菌剂的特性,在具备膜材料良好的机械与化学稳定性能的基础上提高膜表面的抗菌性能。

无机抗菌材料由于稳定性、持久性、安全性、不易产生耐药性和适于高温加工等优点而成为研究的热点。目前采用共混改性法制膜以改善其抗菌性能的抗菌剂也主要以无机抗菌材料为主。已报道的共混用无机抗菌剂主要有光催化材料和银系抗菌材料。

### 2.1 光催化材料及对膜的共混改性

#### 2.1.1 光催化材料的抗菌机理

在常用光催化抗菌材料中, $\text{TiO}_2$ 由于氧化活性高,稳定性强,对人体无毒,而被广泛使用。 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度为3.2 eV,相当于波长为387.5 nm的光子

能量。当受到波长小于或等于387.5 nm的光线照射时, $\text{TiO}_2$ 价带中的电子就会被激发到导带形成高活性电子 $e^-$ ,同时在价带上产生空穴 $h^+$ 。分布在 $\text{TiO}_2$ 表面的 $h^+$ 把吸附在表面的 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 氧化成羟基自由基。而 $e^-$ 则具有较强的还原能力,可将 $\text{TiO}_2$ 表面的 $\text{O}_2$ 还原成超氧离子<sup>[16]</sup>。羟基自由基、超氧离子都可与生物大分子如脂类、蛋白质、酶类以及核酸大分子反应<sup>[17]</sup>,直接或间接起到杀菌作用。

#### 2.1.2 光催化材料对膜的共混改性

Damodar等<sup>[18]</sup>将 $\text{TiO}_2$ 与聚偏氟乙烯(PVDF)共混制备了PVDF/ $\text{TiO}_2$ 复合膜。研究发现 $\text{TiO}_2$ 的加入能提高膜表面的亲水性,并能提高膜的通量和渗透性能。抗菌实验表明,PVDF/ $\text{TiO}_2$ 复合膜在紫外光的照射下,能很快杀灭膜表面的细菌,并且 $\text{TiO}_2$ 含量越高,抑菌效果越明显;但是在无光照的情况下,复合膜不具备抗菌能力。

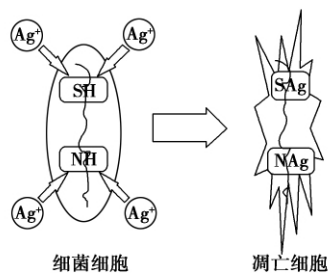
Rahimpour等<sup>[19]</sup>将 $\text{TiO}_2$ 、PVDF、磺化的聚醚砜(SPES)三者共混制备了亲水性和抗污染能力更强的复合膜。 $\text{TiO}_2$ 的加入在提高膜表面亲水性的同时,减少了膜表面的孔径和亚层厚度。抗菌实验结果同样表明,在紫外光的照射下,复合膜具有较好的杀菌能力;在无光照的情况下,复合膜将失去抗菌能力。

$\text{TiO}_2$ 价带中的电子只有在受到波长小于或等于387.5 nm的光线照射时才会被激发;在无光照的情况下会使 $\text{TiO}_2$ 抗菌剂失效,从而限制了 $\text{TiO}_2$ 抗菌剂的广泛使用。

### 2.2 银系抗菌材料及对膜的共混改性

#### 2.2.1 银系抗菌材料的抗菌机理

在常用的金属抗菌剂中,目前研究最多的是银系抗菌剂。人们还没有得到银系抗菌剂确切的作用机理<sup>[20]</sup>,多数人赞同的论点有2种。一种是催化式杀菌,在光的催化反应下,银离子激活了空气或水中的氧,产生羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )及活性氧离子( $\text{O}_2^-$ ),它们能破坏微生物细胞的增殖能力,抑制或杀灭细菌。另一种是接触式杀菌,银离子和细胞接触后,依靠静电引力吸附在细胞壁上,并且银离子还能穿透细胞膜与胞体的内部组成部分发生反应。如图1所示,到达细胞内的 $\text{Ag}^+$ 与生物体内的蛋白质、核酸中存在的 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等含硫、氮的官能团反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶的活性,使细胞丧失分裂增殖能力而死亡。

图 1  $\text{Ag}^+$  的抗菌示意图

### 2.2.2 银系抗菌材料对膜的共混改性

纳米银具有强效杀菌性, 粒径和分散性的优势令其能全面、充分接触并攻击病原体, 达到理想的抑菌效果。Chou 等<sup>[21]</sup>将  $\text{AgNO}_3$  共混进 CA 纺丝液, 利用溶剂 DMF 能将  $\text{Ag}^+$  还原成纳米银的性质, 即  $\text{HCONMe}_2 + 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ag}^0 + \text{Me}_2\text{NCOOH} + 2\text{H}^+$ , 在纺丝过程中将  $\text{Ag}^+$  还原成纳米银粒子, 从而制备了负载纳米银的醋酸纤维素中空纤维膜。抗菌实验结果表明, 所制备的膜具有较好的抗菌活性。但是, 在连续过滤 5 d 之后, 中空纤维膜上的 Ag 会全部流失掉, 并且在纺丝过程中纺丝液中  $\text{AgNO}_3$  含量会损失 40%。

为了解决制膜过程中在凝胶浴中银的损失问题, Zodrow 等<sup>[22]</sup>直接将纳米银颗粒加入铸膜液中, 并用相转化法制备了含有纳米银颗粒的聚砜超滤膜。结果表明, 所制备的膜不仅能减少膜表面细菌的吸附和生物淤积, 还能清除膜表面的病毒。但是该膜同样没有解决纳米银在膜上的固定技术, 所以在过滤过程中也存在银的流失问题。

Basri 等<sup>[23-24]</sup>先将 PVP 和  $\text{AgNO}_3$  加入 NMP 中, 利用 PVP 将  $\text{Ag}^+$  还原成纳米银, 再加入 PES 配制了含纳米银的铸膜液, 采用干/湿相转化法制备了 PES-Ag 膜。抗菌实验结果表明, 所制备的膜对大肠杆菌具有较好抗菌活性。此外, 铸膜液中 PVP 的添加能使 Ag 高度陷入膜基质中, 不仅能提高膜的抗菌活性, 还能减少 62.5% 的银的流失量。他们还采用同样的方法, 用 TAP 作为分散剂加入铸膜液, 膜抗菌活性几乎达到了 100%, 在水处理方面具有较好的应用前景。

通过物理或化学的方法将  $\text{Ag}^+$  负载到载体上, 银的释放速度则会变得相当缓慢<sup>[25]</sup>。目前研究的抗菌剂载体主要集中在无机材料上, 主要有钛酸盐<sup>[26]</sup>、二氧化硅<sup>[27]</sup>、蒙脱土<sup>[28]</sup>等。而要将抗菌剂载体加入膜中, 还要解决载体与铸膜液的相容性。根据聚合物共混相容性理论, 选择合适的载体与膜

材料进行共混制膜, 既具备膜材料的良好性能, 又具备载体的某些特性, 得到综合性能优异的抗菌膜。

Liao 等<sup>[29]</sup>先将  $\text{Ag}^+$  负载在 NaY 沸石颗粒上得到  $\text{AgNaY}$  颗粒, 再与 PVDF 铸膜液共混制膜。用抑菌圈实验对膜的抗菌活性进行了测试, 结果表明所制备的超滤膜对大肠杆菌具有良好而持久的抗菌活性, 并且随着  $\text{Ag}^+$  含量的增加, 膜的抗菌活性增强。此外, 随着沸石颗粒的加入, 膜的亲水性得到增加, 从而提高了膜的纯水通量和膜的防污性能。

Huang 等<sup>[30]</sup>通过离子交换将  $\text{Ag}^+$  负载在磷酸锆钠纳米颗粒上(纳米 AgZ), 并将纳米 AgZ 和 PES 共混制膜, 考察了纳米 AgZ 含量对膜性能的影响。实验结果表明, 随着纳米 AgZ 的加入, 不仅增加了膜的热稳定性, 还提高了膜表面的亲水性。当 AgZ 质量分数为 1% 时, 纳米 AgZ 在膜中能很好地分散, 所制备的膜具有最好的渗透性能和抗蛋白质污染性能。此外, 抗菌结果表明, 纳米 AgZ 共混膜能阻止膜表面生物膜的形成。

## 3 结语

目前超滤膜已经被人们广泛应用, 并且取得了较好的经济效益和社会效益。但是对抗菌超滤膜的研究尚处于起步阶段。当前研究主要集中在膜表面改性及膜材料改性。但是, 膜表面改性往往在一定程度上改变了膜表面的孔径与孔径分布, 并且一些改性方法还会对原膜造成一定程度的破坏。而膜材料的共混改性不仅操作简单、条件温和, 而且可以实现在具备膜材料良好的机械与化学稳定性性能的基础上提高膜表面的抗菌性能, 因此受到研究者的广泛关注。

在膜中共混抗菌剂能影响膜的亲水性、机械强度、热稳定性。如何将膜材料的优势和抗菌剂的优势结合起来, 即通过添加抗菌剂改性高分子膜材料来降低膜污染的同时, 使膜具有更高的抗拉强度、高选择性和亲水性、更广泛的使用范围(温度和 pH 等)是今后研究的重点。

## 参考文献

- [1] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996: 290-293.
- [2] Rahimpour A, Madaeni S S. Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties [J]. Journal of Membrane Science 2007, 305(1/2): 299-312.

- [3] Susanto H ,Balakrishnan M ,Ulbricht M. Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science* , 2007 288( 1/2) : 157 – 167.
- [4] Ciston S ,Lueptow R M ,Gray K A. Bacterial attachment on reactive ceramic ultrafiltration membranes [J]. *Journal of Membrane Science* 2008 320( 1/2) : 101 – 107.
- [5] Zhu X ,Bai R ,Wee K H *et al.* Membrane surfaces immobilized with ionic or reduced silver and their anti-biofouling performances [J]. *Journal of Membrane Science* 2010 363( 1/2) : 278 – 286.
- [6] 徐志康 ,王芳 ,仰云峰. 抗菌膜表面的构建: 现状与挑战[J]. *膜科学与技术* 2011 3( 3) : 69 – 75.
- [7] Wang C ,Yang F ,Zhang H. Fabrication of non-woven composite membrane by chitosan coating for resisting the adsorption of proteins and the adhesion of bacteria [J]. *Separation and Purification Technology* 2010 75( 3) : 358 – 365.
- [8] Vakuliuk P ,Burban A ,Konovalova V. Modified track membranes with antibacterial properties [J]. *Desalination* 2009 235( 1/2/3) : 160 – 169.
- [9] Bhattacharya A ,Misra B N. Grafting: A versatile means to modify polymers Techniques ,factors and applications [J]. *Progress in Polymer Science* 2004 29( 8) : 767 – 814.
- [10] Cao X ,Tang M ,Liu F *et al.* Immobilization of silver nanoparticles onto sulfonated polyethersulfone membranes as antibacterial materials [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* ,2010 ,81 ( 2) : 555 – 562.
- [11] Yao C ,Li X ,Neoh K G *et al.* Surface modification and antibacterial activity of electrospun polyurethane fibrous membranes with quaternary ammonium moieties [J]. *Journal of Membrane Science* 2008 , 320( 1/2) : 259 – 267.
- [12] Coessens V ,Pintauer T ,Matyjaszewski K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization [J]. *Progress in Polymer Science* 2001 26( 3) : 337 – 377.
- [13] Patten T E ,Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials [J]. *Advanced Materials* , 1998 10( 12) : 901 – 915.
- [14] Yao F ,Fu G D ,Zhao J *et al.* Antibacterial effect of surface-functionalized polypropylene hollow fiber membrane from surface-initiated atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of Membrane Science* 2008 319( 1/2) : 149 – 157.
- [15] Qiu J-H ,Zhang Y-W ,Zhang Y-T *et al.* Synthesis and antibacterial activity of copper-immobilized membrane comprising grafted poly (4-vinylpyridine) chains [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011 354( 1) : 152 – 159.
- [16] Maness P C ,Smolinski S ,Blake D M *et al.* Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: Toward an understanding of its killing mechanism [J]. *Applied and Environmental Microbiology* ,1999 65 ( 9) : 4094 – 4098.
- [17] 王小健 ,乔学亮 ,陈建国,等. 无机抗菌剂的研究现状及发展趋势 [J]. *陶瓷学报* 2003 24( 4) : 239 – 244.
- [18] Damodar R A ,You S-J ,Chou H-H. Study the self cleaning ,antibacterial and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> entrapped PVDF membranes [J]. *Journal of Hazardous Materials* ,2009 ,172 ( 2/3) : 1321 – 1328.
- [19] Rahimpour A ,Jahanshahi M ,Rajaeian B ,*et al.* TiO<sub>2</sub> entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: Preparation ,characterization ,antifouling and antibacterial properties [J]. *Desalination* , 2011 278( 1/2/3) : 343 – 353.
- [20] Rai M ,Yadav A ,Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials [J]. *Biotechnology Advances* 2009 27( 1) : 76 – 83.
- [21] Chou W L ,Yu D G ,Yang M C. The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment [J]. *Polymers for Advanced Technologies* 2005 16 ( 8) : 600 – 607.
- [22] Zodrow K ,Brunet L ,Mahendra S ,*et al.* Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal [J]. *Water Research* 2009 , 43( 3) : 715 – 723.
- [23] Basri H ,Ismail A F ,Aziz M ,*et al.* Silver-filled polyethersulfone membranes for antibacterial applications—Effect of PVP and TAP addition on silver dispersion [J]. *Desalination* ,2010 ,261 ( 3) : 264 – 271.
- [24] Basri H ,Ismail A F ,Aziz M. Polyethersulfone ( PES )-silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity [J]. *Desalination* 2011 273( 1) : 72 – 80.
- [25] Duan Y Y ,Jia J ,Wang S H *et al.* Preparation of antimicrobial poly (  $\epsilon$ -caprolactone ) electrospun nanofibers containing silver-loaded zirconium phosphate nanoparticles [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2007 106( 2) : 1208 – 1214.
- [26] Lee S B ,Otgonbayar U ,Lee J H *et al.* Silver ion-exchanged sodium titanate and resulting effect on antibacterial efficacy [J]. *Surface & Coatings Technology* 2010 205( s1) : 172 – 176.
- [27] Jia H ,Hou W ,Wei L *et al.* The structures and antibacterial properties of nano-SiO<sub>2</sub> supported silver/zinc-silver materials [J]. *Dental Materials* 2008 24( 2) : 244 – 249.
- [28] Özdemir G ,Limoncü M H ,Yapar S. The antibacterial effect of heavy metal and cetylpridinium-exchanged montmorillonites [J]. *Applied Clay Science* 2010 48( 3) : 319 – 323.
- [29] Liao C ,Yu P ,Zhao J ,*et al.* Preparation and characterization of NaY/PVDF hybrid ultrafiltration membranes containing silver ions as antibacterial materials [J]. *Desalination* ,2011 ,272( 1/2/3) : 59 – 65.
- [30] Huang J ,Arthanareeswaran G ,Zhang K. Effect of silver loaded sodium zirconium phosphate ( nanoAgZ ) nanoparticles incorporation on PES membrane performance [J]. *Desalination* ,2012 ,285: 100 – 107. ■