

# 基于多巴胺自聚合与表面接枝 PHGH 制备抗菌纳滤膜

李霞<sup>1,2</sup>, 曹义鸣<sup>1</sup>, 康国栋<sup>1</sup>, 于海军<sup>1</sup>, 刘中楠<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 在水溶液中将聚六亚甲基单胍盐酸盐 (PHGH) 共价接枝在经多巴胺自聚合改性的聚砜膜表面, 制备具有抗菌性能的纳滤膜. 采用全反射红外光谱 (ATR-FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 和接触角测试考察膜表面的结构、形貌和亲水性变化. 探讨 PHGH 含量对膜的接枝度及分离性能的影响, 并对膜的抗菌性能进行了评价. 结果表明, 经过多巴胺的自聚合和表面接枝 PHGH 后, 聚砜膜表面形成了具有纳滤分离性能的活性层, 并且膜表面亲水性得到改善. 随着 PHGH 含量的增大, 膜的纯水通量降低, 而对无机盐和染料的截留性能提高. 接枝后的复合膜具有较高的抗菌性能, 当 PHGH 含量为 3% (质量分数) 时, 抗菌率可达 98.5%.

**关键词** 多巴胺; 聚六亚甲基单胍盐酸盐; 纳滤膜; 抗菌性能

中图分类号 O631; TQ028.8

文献标志码 A

纳滤是介于超滤和反渗透之间的一种膜分离过程. 由于其对分子量在 200 ~ 1000 之间的有机物有较高的截留, 同时对单价盐和二价盐有不同的选择性<sup>[1-3]</sup>, 因此, 纳滤膜广泛应用于海水淡化与软化、饮用水的制备、药物的提纯与浓缩及废水处理等领域<sup>[4,5]</sup>. 目前使用的纳滤膜抗菌能力差, 在分离过程中, 水中的细菌等污染物会在膜表面黏附、生长和繁殖, 形成生物膜并产生大量的胞外聚合物, 从而阻塞膜孔, 破坏膜材料的内部结构, 严重影响膜的使用效率和寿命<sup>[6,7]</sup>. 因此, 开发具有抗菌性能的纳滤膜受到越来越多的关注.

在水溶液条件下, 多巴胺 (Dopamine, DA) 很容易被溶解氧化并发生自聚合, 形成强力附着于聚合物、金属、陶瓷、玻璃及木材等多种固体材料表面的聚多巴胺 (PDA) 复合层, 因此多巴胺广泛应用于材料表面的修饰与改性<sup>[8-10]</sup>. 聚多巴胺层中含有丰富的易氧化的儿茶酚基团, 在有氧环境下, 这些基团可与含有伯氨基 (—NH<sub>2</sub>)、仲氨基 (—NH) 或硫醇 (—SH) 的有机分子发生 Schiff 碱反应或 Michael 加成反应<sup>[9,11,12]</sup>, 通过功能性有机分子与聚多巴胺层之间稳定的共价键连接, 可以实现基体膜表面的功能化. 聚六亚甲基单胍盐酸盐 (PHGH) 易溶于水, 具有长期的杀菌抑菌作用, 毒性低, 使用安全, 可降解, 是一种高效的广谱抗菌剂<sup>[13,14]</sup>, 在医疗、食品和日用品纺织等方面的应用研究较多, 但将其应用于抗菌性纳滤膜的研究则鲜见报道. 本文利用多巴胺自聚合在聚砜膜表面形成聚多巴胺复合层, 再通过聚多巴胺层上的活性基团将含有氨基的 PHGH 接枝在膜上, 制备了一种具有抗菌性能的复合纳滤膜. 对复合膜表面的化学组成、形态结构和亲水性进行了研究, 并考察了膜的分离性能和抗菌性能.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

聚砜 (PSF, Udel-3500), Amoco 公司; 聚乙二醇-400, 天津科密欧化学试剂有限公司; *N,N*-二甲基丙烯酰胺, 天津博迪化学试剂有限公司; 多巴胺盐酸盐, 阿法埃莎 (天津) 化学有限公司; 三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris), 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸, 北京化工厂; 聚六亚甲基单胍盐酸盐自制, 结构

收稿日期: 2014-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 21206157)、国家“八六三”计划项目 (批准号: 2012AA03A611) 和国家科技支撑计划项目 (批准号: 2014BAI1B13) 资助.

联系人简介: 曹义鸣, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事膜技术研究. E-mail: ymcao@dicp.ac.cn

如图 1 所示;  $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $NaCl$ 、亮蓝、刚果红和甲基橙等均直接使用; 大肠杆菌(*E. coil*), 中国科学院微生物研究所提供.

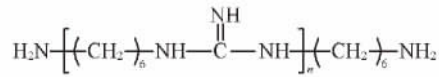


Fig. 1 Structure of PHGH

## 1.2 实验过程

1.2.1 膜的制备 参照文献[15]的方法,通过浸没沉淀相转化法制备超滤膜.按一定比例称取聚砜(质量分数 15%)和聚乙二醇-400(质量分数 6%),加入到 *N,N*-二甲基丙烯酰胺(质量分数 79%)中,于 70 °C 下机械搅拌 12 h 制成铸膜液,过滤并真空脱泡铸膜液后在玻璃板上刮膜,用去离子水充分洗涤后,将膜置于去离子水中备用.以 Tris-HCl 缓冲溶液(pH = 8.5)为溶剂,配制 2 g/L 多巴胺溶液.将 PSF 超滤膜浸泡在上述新配置的多巴胺缓冲溶液中,室温反应 24 h 后,将膜取出用去离子水和乙醇充分振荡清洗,得到表面附着聚多巴胺复合层的改性 PSF/PDA 膜.以 Tris-HCl 缓冲溶液(pH = 8.5)为溶剂,配制不同浓度的 PHGH 溶液.将多巴胺改性的膜置于 PHGH 溶液中,室温反应 24 h 后,将膜用去离子水和乙醇充分振荡清洗以除去物理吸附的 PHGH,制得 PSF/PDA-PHGH 复合纳滤膜.

1.2.2 膜的表征 用 Equinox 55 型红外光谱仪(德国布鲁克有限公司)分析改性前后膜的表面化学组成.将干燥后的膜在液氮中冷冻脆断并真空喷金,采用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社)观察膜表面及断面的形态结构变化.用 JC2000C 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)测定膜表面的水接触角以表征膜面亲水性.膜的接枝度(Grafting degree)按下式计算:

$$\text{Grafting degree} = (m_1 - m_0) / A \quad (1)$$

式中,  $m_1$  和  $m_0$  分别为接枝前和接枝后膜样品的质量( $\mu\text{g}$ );  $A$  为膜面积( $\text{cm}^2$ ).

1.2.3 膜过滤性能测试 分别以 0.01 mol/L 无机盐溶液和 0.1 g/L 染料溶液为供料液,测定复合膜对无机盐和染料的截留性能.测试压力为 0.6 MPa.膜的通量 [ $J / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ ] 和截留率 ( $R$ ) 为

$$J = V / At \quad (2)$$

$$R = (1 - c_p / c_f) \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $V$  为透过液体积(L);  $A$  为有效膜面积( $\text{m}^2$ );  $t$  为测试时间(h);  $c_f$  为原料液浓度(mol/L);  $c_p$  为透过液浓度(mol/L).采用 DDS-12DW 型电导率测定仪(上海般特仪器有限公司)测定无机盐进料液和渗出液电导率.用 UVmini-1240 紫外-可见分光光度计(岛津仪器有限公司)测定染料进料液和渗出液的紫外光的吸收强度.

1.2.4 膜抗菌性能测试 以 *E. coil* 为指示菌考察膜的抑菌性能.采用稀释涂布平板法<sup>[16]</sup>,将 *E. coil* 接种到 BPY 液体培养基中,于 37 °C 下摇床振荡培养 24 h 后稀释待用;将待测膜样品分别放入含稀释过的新鲜菌液的试管中,于 37 °C 恒温培养 24 h;取出膜样品,用适量液体培养基冲洗并稀释,接种到固体培养基上并用涂布棒涂布,于 37 °C 恒温培养 24 h 后,计算活菌数.抑菌率(AR)根据下式计算:

$$AR = (1 - C/B) \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $B$  和  $C$  分别为改性前和改性后膜样品的菌落数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的结构形态

膜样品的红外光谱图见图 2.与原聚砜膜相比,经多巴胺自聚合复合后的 PSF/PDA 复合膜在 1616 和 3340  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新峰,分别对应多巴胺中 N—H 的伸缩振动峰和 O—H 的伸缩振动峰.图 2 谱线 *c* 是接枝 PHGH 后的 PSF/PDA-PHGH 复合膜的红外光谱.可以看到,在 1636  $\text{cm}^{-1}$  处出现了胍基的 C=N 特征峰,在 2932 和 2856  $\text{cm}^{-1}$  处有微弱的  $\text{CH}_2$  的伸缩振动峰.另外与多巴胺自聚合膜相比,PSF/PDA-PHGH 复合膜上的聚多巴胺被接枝后形成的 PHGH 层覆盖,使得 O—H 的吸收峰明显

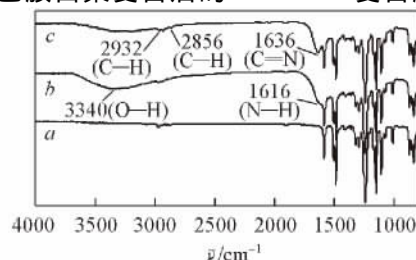


Fig. 2 ATR-FTIR spectra of membrane samples  
a. PSF; b. PSF/PDA; c. PSF/PDA-3% PHGH.

减弱。

图 3 是膜样品的 SEM 照片。可以看到 PSF 膜表面比较光滑, 而经多巴胺自聚复合后的膜表面变得相对粗糙。这可能是因为多巴胺在自聚复合过程中, 除了形成薄的聚多巴胺层, 还形成了部分聚多巴胺粒子, 在膜表面分布不均匀, 造成粗糙度增加<sup>[17]</sup>。当 PHGH 被接枝到膜表面时, 由于 PHGH 分子链较长, 并且两端均含有反应基团, 使得 PHGH 分子两端可以同时固定在聚多巴胺层上, 从而覆盖了膜层的凹陷处, 最终使膜表面变得光滑平整。此外, 从断面 SEM 照片 [图 3( A<sub>2</sub> ~ D<sub>2</sub> )] 可以看出, 经多巴胺自聚复合后, 膜的分离层厚度增加, 并且随着 PHGH 浓度的增大, 分离层厚度进一步增加。

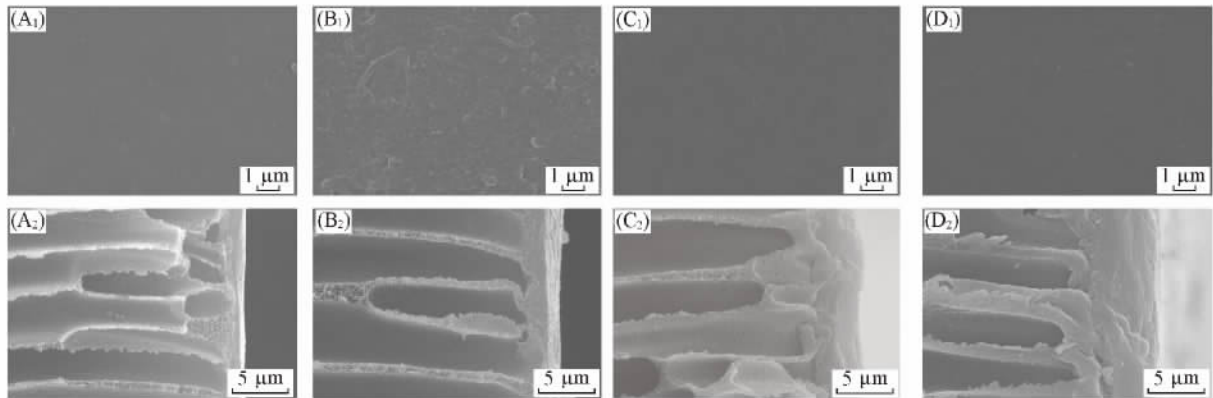


Fig. 3 SEM images [surface( A<sub>1</sub>—D<sub>1</sub> ), cross-section( A<sub>2</sub>—D<sub>2</sub> )] of membrane samples

( A ) PSF; ( B ) PSF/PDA; ( C ) PSF/PDA-1% PHGH; ( D ) PSF/PDA-3% PHGH.

## 2.2 膜表面亲水性

水接触角是表征材料表面亲水性的一种简便方法。通常, 接触角越小, 膜的亲水性越强。图 4 为原 PSF 膜与复合膜的水接触角测定结果。可以看出, 原 PSF 膜的接触角为 78.7°, 浸泡过多巴胺后, 膜表面的水接触角降低为 53.8°, 说明膜表面亲水性提高。这可能是因为当多巴胺自聚复合后, 在 PSF 膜表面引入了羧基、羟基和氨基等亲水性基团, 从而改善了膜表面的亲水性。当在聚多巴胺层共价接枝 PHGH 后, 随着 PHGH 浓度的增大, 膜表面的接触角略有增加。这可能是由于 PHGH 的固定不仅引入了亲水性的胍基基团, 还引入了疏水性的烷基基团所致。但所得接触角均比原 PSF 超滤膜小, 膜表面亲水性仍有一定程度的提高。

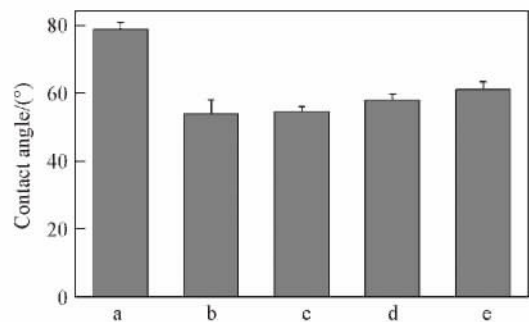


Fig. 4 Contact angle of membrane samples

a. PSF; b. PSF/PDA; c. PSF/PDA-1% PHGH;  
d. PSF/PDA-2% PHGH; e. PSF/PDA-3% PHGH.

## 2.3 膜表面接枝度

PSF/PDA 复合膜表面 PHGH 接枝度的测定结果如图 5 所示。可以看到, 膜表面 PHGH 的接枝度随着 PHGH 浓度的增加而显著增加。由于 PHGH 浓度的增加, PHGH 与聚多巴胺层上的活性位点接触的机会也增多, 使膜的接枝度提高。这一结果也证实了 PHGH 被接枝到膜表面。

## 2.4 膜过滤性能

图 6 为 PHGH 浓度对膜通量和  $MgCl_2$  截留率的影响。可以看出, 随着 PHGH 浓度的增大, 复合膜通量逐渐减小, 而对  $MgCl_2$  的截留率逐渐增大。这可能是由于随着 PHGH 浓度的提高, 更多的 PHGH 长链覆盖在膜表面, 一方面堵塞了膜孔, 使膜孔径变小, 膜表面变得更加致密; 另一方面复合膜层的厚度也逐渐增加。因此导致透膜阻力增大, 水通量下降, 而膜的截留率增大。此外, 通过考察膜对不同无机盐的截留率(图 7) 可以发现, PSF/PDA 和 PSF/PDA-PHGH 复合膜脱盐顺序均为  $MgCl_2 > MgSO_4 > Na_2SO_4 > NaCl$ , 二价阳离子显示出较高的截留性能。由于 PDA 和 PHGH 均带正电, 使得膜对二价阳离子的排斥力要强于一价阳离子, 而对二价阴离子的吸引力要强于一价阴离子。

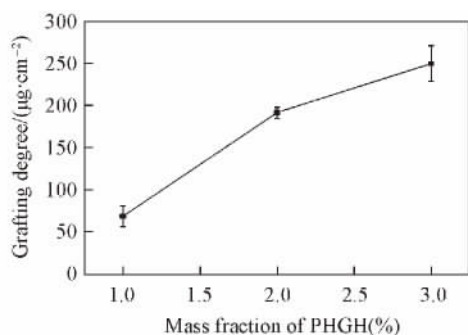


Fig. 5 Influence of PHGH content on grafting degree

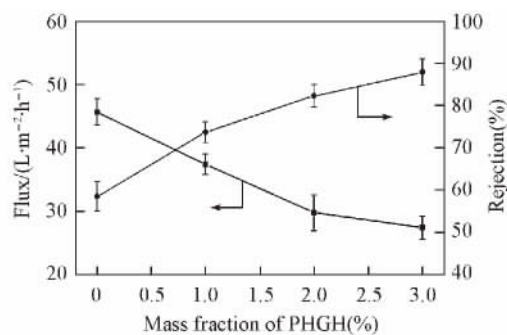


Fig. 6 Influence of PHGH content on the performance of composite membranes

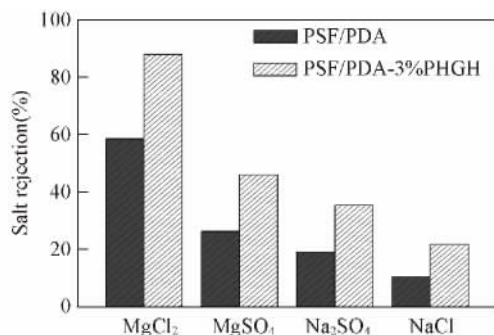


Fig. 7 Rejections of different inorganic salts for composite membranes

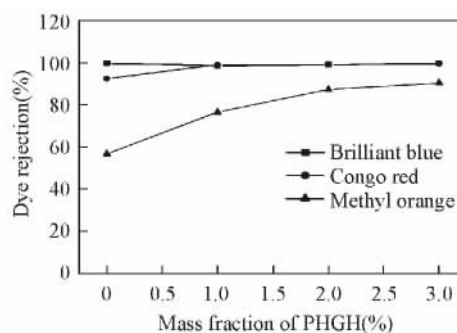


Fig. 8 Influence of PHGH content on rejections of different dyes for composite membranes

图 8 为 PHGH 浓度对 3 种不同染料(亮蓝、刚果红和甲基橙)的截留率的影响. 与无机盐结果类似,随着 PHGH 浓度的增大,复合膜对染料的截留率逐渐增大. 当 PHGH 含量增大到 3% 时,膜对亮蓝和刚果红几乎可以达到 100% 脱除,对甲基橙的截留较低,但仍可达到 90.5%,说明制得的复合膜可用于小分子染料的脱除.

## 2.5 膜的抗菌性能

由表 1 可知,通过多巴胺自聚得到的复合膜表面菌落数少于原聚砜膜,但是膜的抗菌效果不明显,只有 50.5%; 而接枝 PHGH 后,膜的抗菌性能有明显提高,PHGH 含量为 3% 的复合膜的抗菌率可达 98.5%. 由于细菌的细胞膜外表面通常带负电,而 PHGH 中的胍基基团活性高,带有很强的正电性,因此 PHGH 容易吸附在细菌的细胞膜外表面上,并与细胞膜表面起稳定作用的  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  等进行阳离子交换,造成细胞膜流动性减弱或破裂,最终导致细胞死亡<sup>[14]</sup>. 实验结果也进一步证实了抑菌组分 PHGH 被引入到多巴胺自聚复合膜上.

Table 1 Antibacterial activity of composite membranes against *E. coli*

Membrane sample	AR(%)	Membrane sample	AR(%)
PSF/PDA	50.5 ± 6.8	PSF/PDA-2% PHGH	92.8 ± 1.1
PSF/PDA-1% PHGH	85.5 ± 4.6	PSF/PDA-3% PHGH	98.5 ± 1.4

综上,通过多巴胺自聚合及表面接枝将 PHGH 引入到 PSF 膜上,制备了具有抗菌性能的复合纳滤膜. 与原 PSF 膜相比,复合膜的亲水性有所改善. 膜对二价阳离子截留率较高,基本能够完全截留亮蓝和刚果红染料,对甲基橙截留率也可达到 90.5%. 接枝 PHGH 后的纳滤膜对大肠杆菌具有明显的抑菌性,当 PHGH 含量为 3% 时,抗菌率可达 98.5%. 该抗菌纳滤膜的制备过程在水溶液中进行,反应条件温和,操作简便,并且得到的膜性能良好,具有潜在的应用前景.

## 参 考 文 献

- [1] Mansourpanah Y., Madaeni S. S., Rahimpour A., *J. Membr. Sci.*, **2009**, 343(1/2), 219—228  
 [2] Chen S. H., Chang D. J., Liou R. M., Hsu C. S., Lin S. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 1112—1118

- [ 3 ] Li L. C. , Wang B. G. , Tan H. M. , T Chen. L. , Xu J. P. , *J. Membr. Sci.* , **2006** , 269 , 84—93
- [ 4 ] Hilal N. , Al-Zoubi H. , Darwish N. A. , Mohamma A. W. , Abu Arabi M. , *Desalination* , **2004** , 170( 3 ) , 281—308
- [ 5 ] Raman L. P. , Cheryan M. , Rajagopalan N. , *Chem. Eng. Prog.* , **1994** , 90( 3 ) , 68—74
- [ 6 ] Ciston S. , Lueptow R. M. , Gray K. A. , *J. Membr. Sci.* , **2009** , 342( 1/2 ) , 263—268
- [ 7 ] Zdrov K. , Brunet L. , Mahendra S. , Li D. , Zhang A. , Li Q. L. , Alvarez P. J. J. , *Water Res.* , **2009** , 43( 3 ) , 715—723
- [ 8 ] Xu C. J. , Xu K. M. , Gu H. W. , Zheng R. K. , Liu H. , Zhang X. X. , Guo Z. H. , Xu B. , *J. Am. Chem. Soc.* , **2004** , 126 , 9938—9939
- [ 9 ] Lee H. , Dellatore S. M. , Miller W. M. , Messersmith P. B. , *Science* , **2007** , 318 , 426—430
- [ 10 ] Kang S. M. , You I. , Cho W. K. , Shon H. K. , Lee T. G. , Choi I. S. , Karp J. M. , Lee H. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , **2010** , 49 , 9401—9404
- [ 11 ] Zhu L. P. , Xu Y. Y. , Xi Z. Y. , Zhu B. K. , *Acta Polym. Sin.* , **2009** , ( 4 ) , 394—397( 朱利平 , 徐又一 , 奚振宇 , 朱宝库. 高分子学报 , **2009** , ( 4 ) , 394—397)
- [ 12 ] McCloskey B. D. , Park H. B. , Ju H. , Rowe B. W. , Miller D. J. , Freeman B. D. , *J. Membr. Sci.* , **2012** , 413/414 , 82—90
- [ 13 ] Zhang Y. M. , Jiang J. M. , Chen Y. , *Polymer* , **1999** , 40( 22 ) , 6189—6198
- [ 14 ] Gilbert P. , Moore L. E. , *J. Appl. Microbiol.* , **2005** , 99 , 703—715
- [ 15 ] Yu H. J. , Cao Y. M. , Kang G. D. , Zhou M. Q. , Liu J. H. , Yuan Q. , *Chem. J. Chinese Universities* , **2010** , 31( 12 ) , 2506—2510 ( 于海军 , 曹义鸣 , 康国栋 , 周美青 , 刘建辉 , 袁权. 高等学校化学学报 , **2010** , 31( 12 ) , 2506—2510)
- [ 16 ] Wang X. , Xu J. , Jiang Y. Y. , Gao X. L. , Gao C. J. , *Chem. J. Chinese Universities* , **2012** , 33( 9 ) , 2129—2134( 王雪 , 徐佳 , 蒋钰焯 , 高学理 , 高从堦. 高等学校化学学报 , **2012** , 33( 9 ) , 2129—2134)
- [ 17 ] Cheng C. , Li S. , Zhao W. F. , Wei Q. , Nie S. Q. , Sun S. D. , Zhao C. S. , *J. Membr. Sci.* , **2012** , 417/418 , 228—236

## Preparation of Antimicrobial Nanofiltration Membrane via Self-polymerization of Dopamine and Surface Grafting of PHGH<sup>†</sup>

LI Xia<sup>1,2</sup> , CAO Yiming<sup>1\*</sup> , KANG Guodong<sup>1</sup> , YU Haijun<sup>1</sup> , LIU Zhongnan<sup>1,2</sup>

( 1. Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023 , China;

2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

**Abstract** A novel antimicrobial nanofiltration membrane was fabricated by the self-polymerization of dopamine on polysulfone membrane surface and following surface grafting of polyhexamethylene guanidine hydrochloride( PHGH) in aqueous conditions. The membrane structures , morphologies and hydrophilicity were characterized by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy( ATR-FTIR ) , scanning electron microscopy( SEM) and water contact angle measurement. The concentration of PHGH on grafting degree and filtration performance were investigated. Furthermore , the antibacterial performance of composite membranes was evaluated. The results showed that an active layer with nanofiltration performance was formed on polysulfone membrane surface and the hydrophilicity of membranes was significantly improved by the introduction of dopamine and PHGH. The fluxes decreased while the rejections of inorganic salts and dyes increased with the increasing concentration of PHGH. The composite membranes after grafting exhibited excellent antibacterial performance , when mass fraction of PHGH was 3% , the antibacterial rate reached up to 98.5% .

**Keywords** Dopamine; Polyhexamethylene guanidine hydrochloride; Nanofiltration membrane; Antimicrobial property

( Ed. : D , Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China( No. 21206157 ) , the National High Technology Research and Development Program of China( No. 2012AA03A611 ) and the National Key Technology R & D Program of China( No. 2014BAI11B13 ) .