http://pmse.scu.edu.cn

聚乙烯亚胺对反渗透复合膜抗菌性能的优化改性

翟晓飞[1]，陈 思[2]，陈冰倩[2]，闫旭焕[2]，张宇峰[3]

（1.天津工业大学 纺织科学与工程学院 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室，天津300387；2. 天津工业大学 材料科学与工程学院 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室，天津300387；3. 天津城建大学 环境与市政工程学院，天津 300384）

摘 要：以聚砜超滤膜为支撑层，利用间苯二胺和三甲酰氯发生界面聚合反应，制备出聚酰胺反渗透复合膜。用聚乙烯亚胺（PEI）通过连续界面聚合法对反渗透膜进行抗菌性能优化改性。通过探究PEI反应参数对膜性能的影响，确定了优化改性的最佳参数，对改性膜的分子结构、表面性能以及膜性能进行了研究。结果表明，当PEI反应的质量分数为2%，反应时间为60 s，热处理为100 ℃和5 min时，改性膜的性能最好。膜表面的亲水性和荷电性的双重提升有助于膜性能的提高。与原膜相比，所制备膜的截留率由96.6%提升至98.9%，水通量由35.7 L/(m^2· h)增加到49.9 L/(m^2· h)；选用革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性葡萄球菌对膜抗菌性能进行了评价，所制备的膜对2种细菌的抑菌率分别可达95.8%和96.3%，通过PEI改性实现了膜分离性能和抗菌性能的同步提升。

关键词：抗菌；反渗透；聚乙烯亚胺；界面聚合；改性

中图分类号： **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2022）02-000

膜技术在蓬勃发展的同时，也存在一些问题，其中最主要的是膜污染，一直制约着膜的快速发展[1~3]。膜污染对膜的影响主要表现在3个方面：一是致使膜通量下降；二是致使通过膜的压力和膜两侧的压差逐渐增大；三是膜对生物分子的截留性能发生改变[4~6]。在反渗透膜的实际应用过程中，原水的组成对膜性能有重要影响。除了盐分之外，原水中往往含有有机物、胶体和微生物等，其中微生物污染是反渗透膜污染中最难处理的污染形式，它会导致渗透性的永久丧失和对膜的不可逆损害[7]，是反渗透工程面临最棘手，也是最普遍的问题之一，占污染总量的45%。全球每年用于处理反渗透膜微生物污染的费用高达150亿，占膜应用成本的30%[8]。在反渗透膜分离实际运行过程中，通常采用料液预处理、优化传质条件（如操作压力、流速、外加电场等）、优化膜组件设计和膜清洗等措施降低或延缓膜的生物污染，但这些操作并未从根本上解决污染问题，不仅造成二次污染，还会对膜的表层结构产生损坏，从而降低膜的分离功能[9,10]。因此，研制和使用抗菌反渗透复合膜不仅有助于膜在应用过程中易于清洗，而且能从根本上解决膜生物污染问题。反渗透复合膜表面的生物污染主要取决于微生物与膜表面之间的相互作用[11]，包括氢键、范德华力、静电吸引和亲疏水作用。抑制细菌黏附、滤饼层形成和微生物的生长繁殖，是抗菌反渗透复合膜的研发关键。将抗菌剂引入到反渗透膜表面，可得到基于抗菌机理的抗污染膜，抗菌剂可抑制细菌在膜表面生长，

甚至杀死细菌，从而赋予膜表面抗菌性能。近年来，研究者们研制了诸多新型的抗菌膜。Li等[12]利用$CuSO_4/H_2O_2$作为引发剂实现了将聚多巴胺（PDA）和甲基丙烯酸磺酸基甜菜碱（SBMA）在聚丙烯腈（HPAN）基膜上快速共沉积，制备出表面呈电中性，同时具备抗污染抗菌的疏松纳滤膜。胡云霞等[13]在正渗透复合膜表面，利用多巴胺和硝酸银原位生成纳米银粒子（AgNPs），所制备的抗菌膜对大肠杆菌的抗菌率为95.6%，对金黄色葡萄球菌的抗菌率可达99.9%。崔振宇等[14]通过化学交联和金属

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0043
收稿日期：2021-07-23
基金项目：天津市自然科学基金资助项目(18JCQNJC72400)
通讯联系人：张宇峰，主要从事分离膜及膜材料的研究，E-mail: zyf9182@tjpu.edu.cn

离子配位的方法在中空纤维膜外表面构建了疏松纳滤分离层，通过Cu^{2+}离子配位的膜对大肠杆菌的抗菌率可达100%。释放型抗菌膜尚存在一些共性问题：一般随着抗菌剂的不断释放，膜的抗菌性能随之削弱甚至完全丧失，此外制备膜过程比较繁琐复杂。

本文选用简单易行的连续界面聚合法对聚酰胺反渗透复合膜进行抗菌改性优化，从而制备出接触型抗菌反渗透复合膜。在聚砜（PSf）超滤膜支撑层上利用三甲酰氯（TMC）和间苯二胺（MPD）发生界面聚合反应，随即将抗菌剂支化聚乙烯亚胺（PEI）作为二次界面聚合单体，与未反应的酰氯基团发生连续界面聚合反应，使交联的功能层在发挥截留性能的同时，起到抗菌的作用。对所制备的接触型抗菌反渗透复合膜的分子结构和表面性能进行了分析，同时考察了膜的分离和抗菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂及原料

聚砜（PSf）超滤膜：由中国DOW Chemical Co. Ltd. 提供，水通量为1500 L/(m^2· h· MPa)，切割分子量为3.5×10^4；TMC和MPD：购于中国上海阿拉丁化学有限公司；樟脑磺酸（CSA）、三乙胺（TEA）、正己烷、氯化钠（NaCl）、磷酸二氢钠（NaH_2PO_4）、磷酸二氢钾（KH_2PO_4）和PEI（M_n=600）：购于西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司；蛋白胨、琼脂粉和牛肉提取物：由北京奥博生物科技有限公司和天津英达稀有化学试剂厂提供；大肠杆菌（DH5α）和金黄色葡萄球菌（ATCC 6538）：由中国瑞楚生物有限公司提供。所有化学品均为分析级。

1.2 抗菌改性优化

选用支化的PEI作为改性试剂，通过连续界面聚合法对聚酰胺反渗透复合膜进行抗菌优化改性。首先将PSf超滤膜在异丙醇中浸泡30 s，用去离子水冲洗后，将水相溶液（2% MPD/4.6% CSA/2% TEA的水溶液）倾倒在基膜表面停留30 s，之后用橡胶辊滚除多余的水相溶液。然后将有机相溶液（质量分数0.1% TMC/正己烷）倾倒在膜表面并停留120 s，倒出多余溶液，所得膜命名为RO膜。随即将质量分数2% PEI水溶液倾倒在RO膜表面并停留60 s，进行二次界面聚合反应后，将膜置于烘箱中热处理一定时间，从而制备出接触型抗菌反渗透复合膜，如Fig.1所示，膜简称为MPD/TMC/PEI，在去离子水中保存待用。

采用单因素法，通过改变PEI反应浓度及时间、热处理温度及时间，探究第2次界面聚合改性工艺参数对膜分离性能的影响。

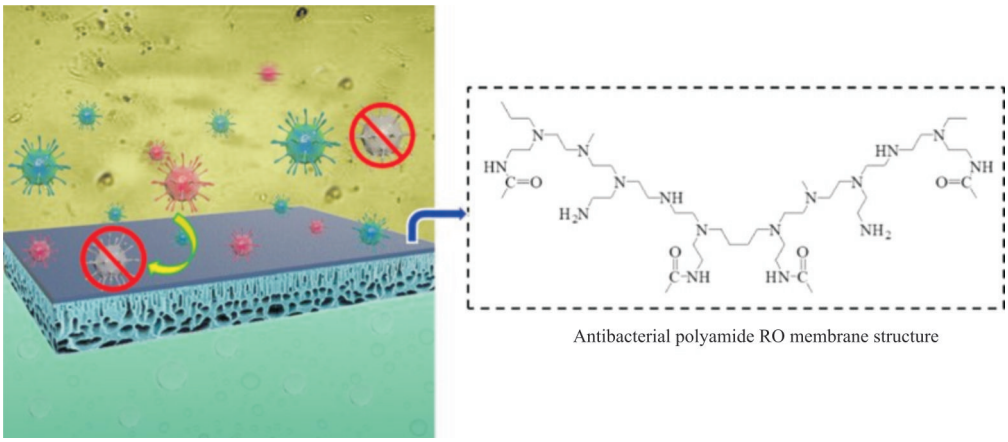

Fig. 1 Schematic diagram of antibacterial RO membrane

1.3 最佳改性工艺参数优化

1.3.1 PEI对膜性能的影响：为了探索PEI参与连续界面聚合改性时，不同反应浓度和反应时间对复合膜性能的影响，将热处理条件设置为100 ℃，处理5 min，首先固定PEI的反应时间为60 s，PEI反应的质量分数分别设定为0%，1%，2%，3%，4%，5%；然后固定PEI反应的质量分数为2%，PEI处理时间分别设定为0 s，60 s，90 s。

1.3.2 热处理对膜性能的影响：固定PEI处理的质量分数为2%，处理时间为60 s，探索热处理对复合膜性能的影响。首先固定热处理时间为5 min，热处理温度分别设定为80 ℃，100 ℃，120 ℃；然后固

定热处理温度为100 ℃，热处理时间分别设定为0 min，5 min，10 min。

1.4 膜的表征

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪（Vector 22 FT-IR，Bruker，德国）对复合膜的化学结构进行表征。采用接触角分析仪（DSA100，JYSP-180）测定了25 ℃和相对湿度60%下膜的静态水接触角（WCA），对每个样本分别选取5个位置进行观察和测试，并取平均值。用0.1 mmol/L KCl在(25±1.0) ℃时测定膜表面电荷特性，在测试前至少12 h，用0.1 mmol/L KCl平衡膜样品，表面Zeta电位利用Helmholtz-Smoluchowski方程计算。

1.5 膜分离性能测试

使用实验室自制的错流过滤装置进行复合膜截留性能测试。测试条件为：1.5 MPa，pH=7，2×10^{-3} g/mLNaCl，在室温下对膜样品稳压30min后测量膜的水通量和盐截留率。水通量（J）和盐截留率（R）由式（1）和式（2）计算

$$J=\frac{V}{A\times T} \tag{1}$$

式中：J—水通量，L/(m^2·h)；V—时间间隔T（单位h）内的渗透水体积，L；A—有效膜面积，m^2，本文所使用的反渗透装置中平板膜池的有效面积为18.75 cm^2。

$$R=1-\frac{C_p}{C_f} \tag{2}$$

式中：R—截留率；C_p和C_f—分别表示渗透液和进料液的离子电导率，μS/cm。

1.6 抗菌性能评价

选用革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌作为细菌模型，利用菌液振荡法对复合膜的抗菌性能进行评价。冷冻菌群在营养肉汤培养基（5 g/L氯化钠和牛肉膏，10 g/L蛋白胨，pH=7.4~7.6）中培养，然后放入培养皿中在37 ℃培养24 h，培养第1代细菌。然后，将1 mL的第1代细菌放入100 mL的营养肉汤中，在37 ℃恒温摇床中培养24 h，产生第2代细菌。随后用紫外分光光度计测定第2代细菌的OD值，若大于0.5，则可用于进一步操作。将0.45 g膜样品剪切成5 mm×5 mm的碎片，放入装有42 mL PBS缓冲液（7.16 g/L磷酸二氢钠、1.36 g/L磷酸二氢钾、1000 mL去离子水）和3 mL第2代细菌稀释混悬液的锥形瓶中。空白对照组为PBS无膜菌悬液。为了使细菌与膜样品充分接触，将锥形瓶在37 ℃振荡24 h。随后将0.03 mL与膜样品接触后的细菌悬浮液稀释至不同浓度（10^0~10^9），并将0.1 mL不同浓度的细菌溶液移至平板上。每种浓度使用3个平板进行平行实验，将平板置于37 ℃的培养箱中培养36 h。最后，用平板计数法计算琼脂板上的菌落数，利用式（3）计算出对应菌液的浓度，利用式（4）计算出各膜样品上的细菌存活率。

$$N=Z\times R \tag{3}$$

式中：N—锥形瓶的细菌浓度，CFU/mL；Z—膜样品平板上菌落数的平均值；R—稀释因子。

$$K=\frac{N_m}{N_0} \tag{4}$$

式中：K—细菌存活率，%；N_m—膜样品的细菌溶液浓度，CFU/mL；N_0—空白对照组细菌溶液浓度，CFU/mL。

2 结果与讨论

2.1 最佳改性工艺参数优化

2.1.1 PEI对膜性能的影响

PEI不同反应浓度和反应时间对复合膜性能的影响如Fig.2所示。由Fig.2(a)可知，经过PEI改性处理后，膜的盐截留率和水通量都得到了一定程度的提升。通过连续界面聚合，PEI与膜表面未反应的酰氯基团继续进行聚合反应，在反渗透复合膜功能层表面又形成新的聚酰胺功能层，从而在膜表面形成了复合功能层。同时复合膜表面接入了大量的亲水性氨基基团，根据溶液扩散理论，膜表面亲水性的提升促进了水分子在膜表面的溶解，这也弥补了PEI功能层所带来的渗透位阻。经过PEI处理后复合膜的截留率提升是由于盐通过膜时的空间位阻效应增强，同时改性后膜表面电势有所提升。一般而言，盐截留率会随着膜表面电荷的增加而提高[9]。当PEI质量分数为1%时，其通量为42.2 L/(m^2·h)，盐截留率为97.1%，当PEI处理浓度增加至2%时，其通量提升至49.9 L/(m^2·h)，截留率提升至98.9%。这是因为随着PEI浓度的增加，参与反应的氨基增多，未反应的酰氯基团与更多的氨基发生二次聚合反应，提高了膜表面的交联度，复合功能层结构也更为致密，膜的截留性能提升，同时引入更多的亲水基团使复合膜水通量也有所提高。继续增加PEI处理浓度对膜性能影响不大，说明PEI改性质量分数为2%

时，二次界面聚合反应完全，质量分数大于2%时，并不能继续提高其反应程度，对膜性能影响不大。综上所述，确定本实验PEI最佳处理质量分数为2%。由Fig.2（b）可知，当PEI的反应时间为60 s时，复合膜的通量和截留率均有明显提升，继续延长反应时间，对截留率和通量影响不大。这说明反应时间达到60 s时，PEI与未反应的酰氯基团已完全反应。因此，本实验选取PEI改性时间为60 s。

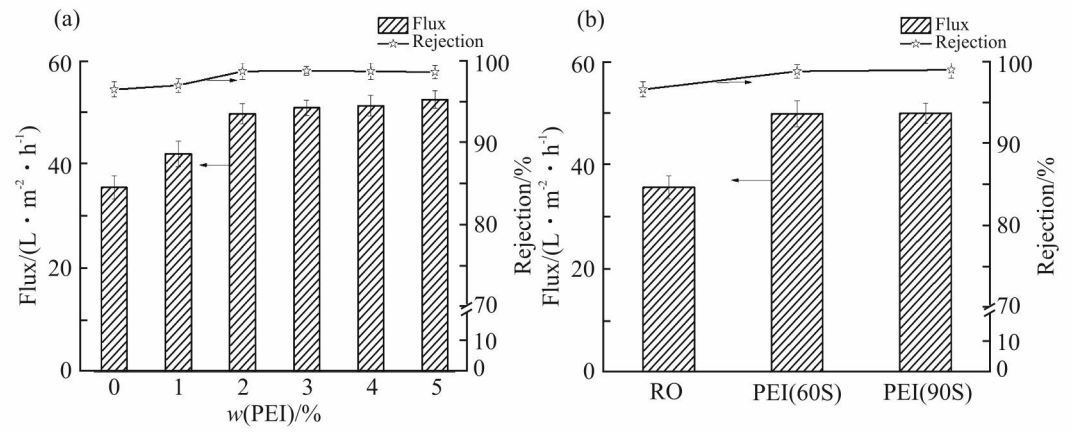

Fig. 2 Effect of PEI reaction concentration (a) and action time (b) on performance of composite membranes

2.1.2 热处理对膜性能的影响

热处理温度和时间对复合膜性能的影响如Fig.3所示。由Fig.3（a）可知，随着热处理温度的升高，膜的截留率有所提升，但通量逐渐下降。热处理温度达到100 ℃时，膜的截留性能最好。这是因为温度在100 ℃时，PEI与未反应的酰氯基团能够充分反应，使功能层的交联结构更为致密，复合膜对盐的截留较高。当温度继续升高到120 ℃时，膜的截留率基本不变，而通量却减小。从Fig.3（b）中数据对比可知，经过热处理后，膜的截留率和通量均有所提升，处理温度为5 min时，膜的性能较好。这是因为热处理能促使剩余的酰氯官能团反应，提高复合膜的交联度。当处理温度达到120 ℃以及处理时间超过5 min，膜的截留率未发生明显变化，但是通量略有下降，这可能是因为膜在长时间的高温下容易造成膜孔道塌缩而导致膜的通量下降。因此，本实验中最佳热处理温度为100 ℃，热处理时间为5 min。

综上所述，PEI对聚酰胺反渗透复合膜的抗菌改性优化的最佳工艺参数为PEI改性质量分数为2%，处理时间为60 s，热处理温度为100 ℃，热处理时间5 min。

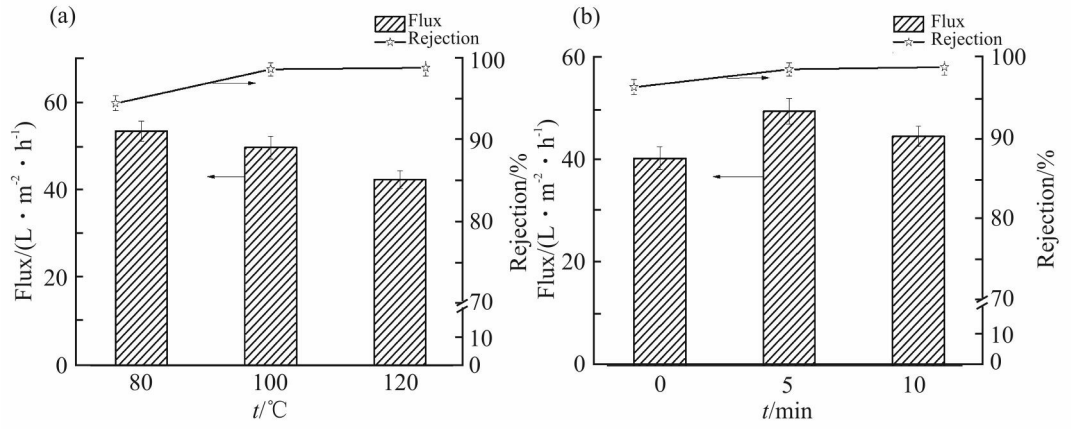

Fig. 3 Effect of curing temperature (a) and time (b) on performance of composite membranes

2.2 抗菌反渗透复合膜表征

2.2.1 红外光谱分析：RO和MPD/TMC/PEI膜的红外光谱如Fig.4所示。由Fig.4可知，1236 cm^{-1}，1485 cm^{-1}和1584 cm^{-1}处的峰值分别与C—O键的拉伸、C—H键的变形振动和芳香环C=C键的拉伸振动有关。1541 cm^{-1}，1609 cm^{-1}和1669 cm^{-1}分别对应N—H（酰胺Ⅱ）的平面弯曲振动、氢键缔结酰胺Ⅰ的伸缩振动和酰胺键中C=O（酰胺Ⅰ）的伸缩振动。对于反渗透膜的这3个特征峰[2]，MPD/TMC/PEI膜的峰强度要高于RO膜，这是由于PEI中的氨基与TMC中的酰氯基团反应生成更多的酰胺基团所致。3440 cm^{-1}处的峰是—OH的伸缩振动，经过PEI修饰后膜的亲水性增强所致。以上分析结果证明，PEI参与了连续界面聚合改性。

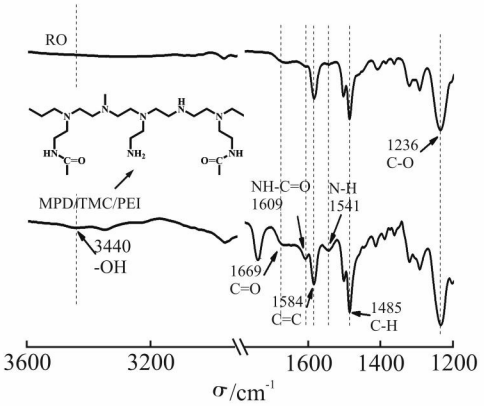

Fig. 4 ATR-FT-IR spectra of membranes

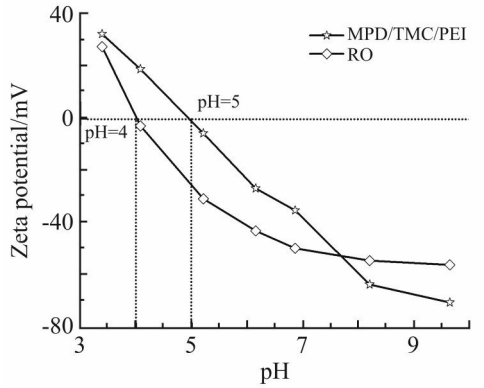

Fig. 5 Zeta potentials of membranes

2.2.2 膜表面荷电性分析：膜表面荷电性是膜表面特性的重要性能之一，直接影响到膜的生物污染程度[11]。本文在pH为3.0~10.0的范围内测定了膜的表面电荷，结果如Fig.5所示。2种膜的Zeta电位均随pH值的增加而降低。对于RO膜，当pH>4.0时，电位为负值，这是由于膜表面裸露的大量未反应的酰氯水解成羧基，使复合膜表面带有荷负电。在pH=4.0时，MPD/TMC/PEI膜的Zeta电位约为20 mV，pH>5.0后，才出现负电位。PEI引入的大量带正电的氨基使得膜表面的电位提升，等电点增加。一般而言，高表面电荷削弱了微生物吸附的作用力，阻止了微生物在膜表面的沉积以及生物层的形成。

2.2.3 膜的亲水性分析：膜表面的亲疏水性直接影响到膜生物污染的程度，亲水的膜表面有利于抑制膜生物污染的发生[11]。因此，对RO与MPD/TMC/PEI膜的水接触角进行了测试和对比，结果如Fig.6所示。RO膜的水接触角约为68.6°，这与聚酰胺反渗透复合膜的水接触角是一致的。与RO膜相比，MPD/TMC/PEI膜的水接触角有了明显降低，约为33.6°，这主要是由于PEI中含有大量的亲水性NH_2基团，引入到膜表面使得亲水性明显提升。表面亲水性不利于细菌细胞的黏附，PEI参与二次界面聚合改性后使得膜表面亲水性明显提高，有利于提升膜的抗细菌黏附和杀菌性能。

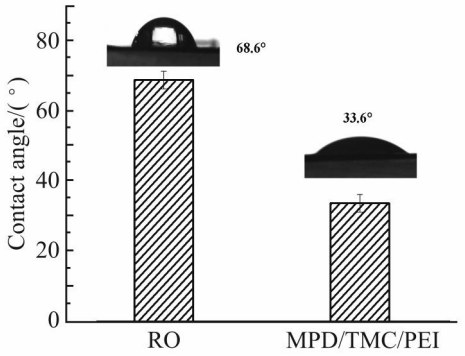

Fig. 6 Water contact angles of membranes

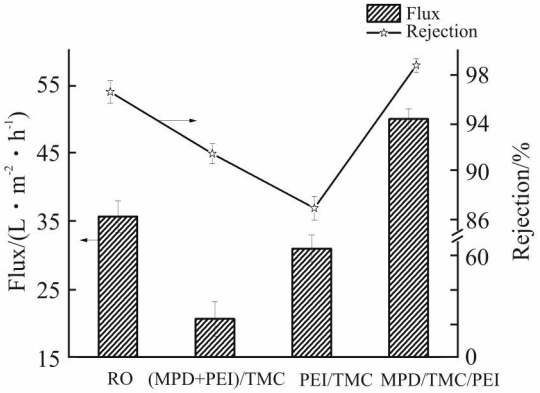

Fig. 7 Water flux and salt rejection of membranes

2.3 膜的分离性能

为了对比连续界面聚合法对反渗透复合膜的抗菌改性，本文选取了MPD和PEI按照5:5比例构成水相及完全由PEI构成水相单体，来制备不同类

型的反渗透复合膜，分别命名为(MPD+PEI)/TMC和PEI/TMC膜，不同膜的截留率和水通量如Fig.7所示。RO和PEI/TMC膜的通量分别为35.7 L/(m^2·h)和31.0 L/(m^2·h)，MPD/TMC/PEI膜的通量达到50.0 L/(m^2·h)，而(MPD+PEI)/TMC膜的通量仅为20.7 L/(m^2·h)。MPD/TMC/PEI膜的水通量提高，是因为大量的亲水性氨基接枝到膜表面所致。根据溶液扩散理论，亲水性的提高有利于水分子在膜中的溶解度，从而抵消了PEI接枝层增加的渗透阻力带来的负面影响。RO膜的截留率为96.6%，(MPD+PEI)/TMC和PEI/TMC膜的截留率分别91.5%和87%，而MPD/TMC/PEI膜的截留率提高到98.8%。MPD/TMC/PEI膜截留率提升是由于空间位阻效应和改性后膜表面电荷提升所致。一般而言，随着膜表面电荷的增加，盐截留率也相应增加。(MPD+PEI)/TMC膜中的PEI所带的NH_2部分掩埋在膜表面以下，对膜表面亲水性和电荷的提高贡献不大。PEI仅作为水相单体制备的PEI/TMC膜为纳滤膜，因此对盐的截留率较低[4]。由此可见，PEI作为连续界面聚合单体参与二次界面聚合改性所制备的反渗透复合膜截留性能更为优异。

2.4 膜的抗菌性能

采用菌液振荡法对复合膜的抗菌性能进行评价。将细菌与空白样和不同膜在培养基中振荡培养，把稀释后的菌液涂抹在琼脂板上，将琼脂板在37 ℃培养箱中培养36 h。根据式(3)和式(4)，通过琼脂板上存在的菌落数算出样品的菌液浓度和细菌存活率。Fig.8为稀释不同倍数的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在琼脂板上的菌落数照片，Tab.1为不同膜琼脂板上的菌落数、菌液浓度和细菌存活率数值。

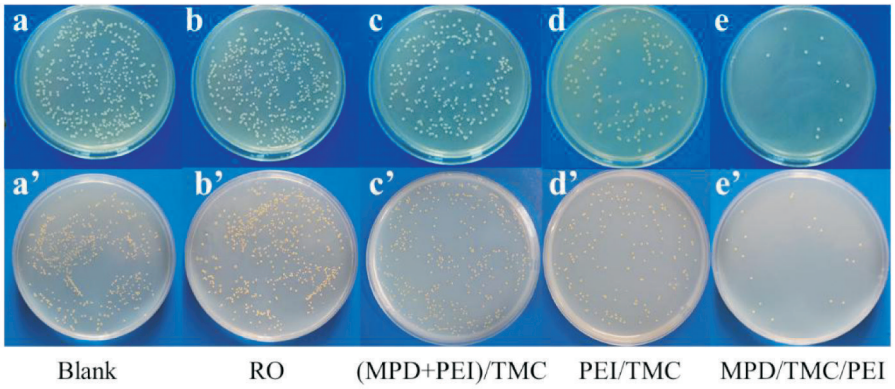

Fig.8 Images of E. coli (a~e) and S. aureus (a'~e') of different membranes

Fig.8分别为空白组，RO，(MPD+PEI)/TMC，PEI/TMC和MPD/TMC/PEI膜对应的琼脂板在培养箱中培养36 h后细菌菌落照片。由图直观可以看出，与空白对照组对比，RO膜的菌落数没有减少，(MPD+PEI)/TMC膜上的菌落略有减少，PEI/TMC膜的菌落数明显减少，而MPD/TMC/PEI膜的菌落数最少。由此可知，PEI参与膜的制备，有利于膜的抗菌性能的提升，重点的是选择合适的制备方法和工艺。

Tab. 1 Statistical table of colony data of different agar plates of membranes

Bacterial model	Antibacterial properties	Blank	RO	(MPD+PEI)/TMC	PEI/TMC	MPD/TMC/PEI
E.coli	Number of colonies	240	231	199	147	10
	Bacterial concentration $\times10^5$(CFU·mL^{-1})	24	23.1	19.9	14.7	1
	Bacterial survival rate/%	100	96.2	82.9	61.2	4.2
S.aureus	Number of colonies	520	489	380	183	19
	Bacterial concentration $\times10^5$ /(CFU·mL^{-1})	52	48.9	38	18.3	1.9
	Bacterial survival rate/%	100	94.0	73.1	35.2	3.7

为了定量考察膜的抗菌性能，由式(3)和式(4)分别计算出膜表面的菌液浓度和细菌存活率，结果见Tab.1。空白对照组中大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌液浓度分别为24×10^5 CFU/mL和52×10^5 CFU/mL，RO膜表面2种细菌的存活率分别为96.2%和94.0%，几乎没有抑菌效果。(MPD+PEI)/TMC膜表面2种细菌的存活率分别为82.9%和73.1%，比RO膜略低。PEI/TMC膜中的2种菌液浓度分别为14.7×10^5 CFU/mL和18.3×10^5 CFU/mL，细菌存活率分别为61.2%和35.2%，比RO和(MPD+PEI)/TMC膜表面的细菌存活率要低，这是由于水相单体完全由PEI构成，支化的PEI具有大量的氨基，在完成界面聚合反应后，仍有部分未反应完全的氨基裸露在膜表面。对于MPD/TMC/PEI膜，菌液浓度分别为1×10^5 CFU/mL和1.9×10^5 CFU/mL，细菌的存活率低至4.2%和3.7%，膜对于2种细菌的抗菌率可达95.8%和96.3%。这是由于PEI作为二次界面聚合单体，直接倾注在反渗透膜表面，与残留的羧基反应后，会有大量的支化NH_2裸露在膜表面，而PEI/TMC膜一部分NH_2则掩埋在膜表面以下。带正电的氨基可以渗透进荷负电的细菌细胞膜内部，破环细胞膜的结构，影响细菌正常代谢，最终导致其死亡。因此MPD/TMC/PEI膜对细菌的杀菌效果比其它膜更明显。由此看来，利用PEI对膜二次界面聚合制备的接触型抗菌反渗透复合膜，抗菌效果优异。

3 结论

本文以PSf超滤膜为支撑层，利用间苯二胺和三甲酰氯制备出聚酰胺反渗透复合膜，选用支化聚乙烯亚胺作为抗菌改性单体，通过连续界面聚合法对复合膜进行抗菌改性。改性后的膜与原膜相比，亲水性和荷电性的双重提升有助于膜的抗菌性能的提高。所制备的接触型抗菌反渗透复合膜的截留率提高为98.9%，水通量达到49.9 L/($m^2\cdot h$)，对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性葡萄球菌的抑菌率分别达到95.8%和96.3%，说明制备的复合膜具有良好的抗菌效果。支化的PEI具有高阳离子电荷密度和亲水性，与简单易行的界面聚合方法相结合制备接触型抗菌膜，对于分离膜制备和改性具有一定借鉴和参考意义。

参考文献：

[1] AlSawaftah N, Abuwatfa W, Darwish N, *et al.* A comprehensive review on membrane fouling: mathematical modelling, prediction, diagnosis, and mitigation[J]. Water, 2021, 13: 1327.

[2] Zhai X F, Ye J L, He Y T, *et al*. Antibacterial thin film composite polyamide membranes prepared by sequential interfacial polymerization[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2020, 305: 2000114.

[3] 刘兴, 邓慧宇, 段龙繁, 等.抗污染高分子纳滤膜研究进展[J].膜科学与技术,2018,38(5):113-121.
Liu X,Deng H Y,Duan L F,*et al*. Development of anti-fouling polymeric nanofiltration membranes[J].Membrane Science and Technology, 2018,38(5):113-121.

[4] 张宇峰, 李文俏, 潘赢, 等.抗菌聚酰胺复合纳滤膜的制备及表征[J].天津工业大学学报,2019,38(1):1-6.
Zhang Y F,Li W Q,Pan Y,*et al*. Preparation and characterization of antibacterial polyamide composite nanofiltration membrane [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2019,38(1):1-6.

[5] Zhao S F, Zhi P L, Anthony F, *et al*. Engineering antifouling reverse osmosis membranes: a review[J]. Desalination, 2021, 499:114857.

[6] Hu Q H, Zhou F P, Lu H W, *et al*. Improved antifouling performance of a polyamide composite reverse osmosis membrane by surface grafting of dialdehyde carboxymethyl cellulose (DACMC) [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620:118843.

[7] 郑猛, 吴青芸, 周浩媛, 等.海水淡化反渗透膜微生物污染及防控研究进展[J].膜科学与技术,2015,35(1):123-130.
Zheng M,Wu Q Y,Zhou H Y, *et al*. Research progress of reverse osmosis membrane biofouling and its prevention strategy for desalination application[J]. Membrane Science and Technology, 2015,35(1):123-130.

[8] Thang N, Felicity A R, Fan L H, *et al*. Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures[J]. Membranes, 2012, 2: 804-840.

[9] Zhao X T, Zhang R N, Liu Y N, *et al*. Antifouling membrane surface construction: chemistry plays a critical role[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 551 : 145-171.

[10] de Vries H J, Kleibusch E, Hermes G D A, *et al.* Biofouling control: the impact of biofilm dispersal and membrane flushing [J]. Water Research, 2021, 198: 117163.

[11] 李睿涵, 黄李金鸿, 黄万抚, 等.影响反渗透膜生物污染的因素及控制方法[J].水处理技术,2019,45(12):19-25.
Li R H, Huang L J H,Huang W F, *et al.* Factors affecting

biofouling of reverse osmosis membrane and control methods [J].Technology of Water Treatment, 2019,45(12):19-25.

[12] Li G C, Liu B, Bai L M, *et al.* Improving the performance of loose nanofiltration membranes by poly-dopamine/zwitterionic polymer coating with hydroxyl radical activation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238:116412.

[13] Liu Z Y, Hu Y X. Sustainable antibiofouling properties of thin film composite forward osmosis membrane with rechargeable silver nanoparticles loading[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8: 21666-21673.

[14] Bian L, Shen C, Song C Y, *et al.* Compactness-tailored hollow fiber loose nanofiltration separation layers based on "chemical crosslinking and metal ion coordination" for selective dye separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620:118948.

Optimization and Modification on Reverse Osmosis Composite Membrane for Antibacterial Performance by Polyethyleneimine

Xiaofei Zhai[1], Si Chen[2] , Bingqian Chen[2] , Xuhuan Yan[2] , Yufeng Zhang[3]

（*1.School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3.School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China*）

ABSTRACT: Membrane fouling is one of the bottlenecks restricting the rapid development of membranes. How to inhibit the adhesion and growth of microorganism on membrane surface from the source has become one of the hot spots in membrane fouling research. In this study, polyamide reverse osmosis composite membranes were prepared by interfacial polymerization of m-phenylenediamine and trimesoyl chloride using polysulfone ultrafiltration membrane as support layer. Polyethyleneimine (PEI) was used to optimize and modify the antibacterial performance of reverse osmosis composite membranes by sequential interfacial polymerization. The influence of PEI reaction parameters on membrane performance was investigated, and the optimal parameters were determined. The molecular structure, surface properties and membrane performances of the fabricated membranes were studied. The results show that when the mass fraction of PEI is 2%, the reaction time is 60 s, and the heat treatment is 100 ℃ for 5 min, the membrane has the best performance. The increasing of hydrophilicity and charge of membrane surface contribute to the improvement of membrane performance. Compared to the original membrane, the salt rejection of the prepared membranes is improved from 96.6% to 98.9% and the water flux is increased from 35.7 L/($m^2 \cdot h$) to 49.9 L/($m^2 \cdot h$). Gram-negative Escherichia coli and Gram-positive Staphylococcus were selected to evaluate the antibacterial properties of the membranes. The bacterial killing rate of the fabricated membranes against the two kinds of bacteria could reach 95.8% and 96.3% respectively, indicating that the separation and antibacterial performance could be improved simultaneously through the modification using PEI.

Keywords: antibacterial; reverse osmosis; polyethyleneimine; interfacial polymerization; modification