



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115364701 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 09

(21) 申请号 202211006511.5

B01D 71/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.08.22

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115364701 A

(56) 对比文件

Xin Li. In situ formation of Ag nanoparticles in PVDF ultrafiltration membrane to mitigate organic and bacterial fouling.《Desalination》.2013,第324卷第48-56页.

(43) 申请公布日 2022.11.22

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街92号

审查员 张云婷

(72) 发明人 唐小斌 姜舒 梁恒 王金龙

常海霖 王燕睿

(74) 专利代理机构 北京圣州专利代理事务所

(普通合伙) 11818

专利代理师 李春

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006.01)

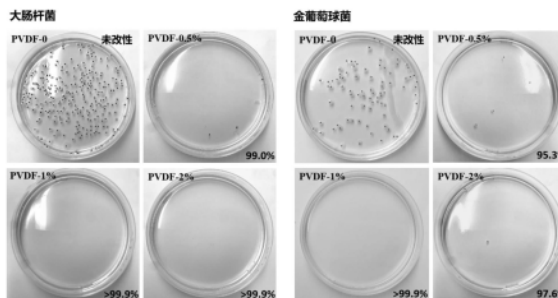
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,包括如下步骤:S1、制备纳米银混合溶液:聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠均匀溶解于N,N-二甲基乙酰胺中,搅拌后获得纳米银混合溶液;S2、制备纳米银铸膜液:将纳米银混合溶液静置冷却,降温后,加入PVDF粉末搅拌,再脱泡获得纳米银铸膜液;S3、浇筑、成膜:用刮刀将纳米银铸膜液刮制后,将玻璃板放入纯水凝固浴中,利用非溶剂诱导相分离法在室温下浸泡,获得纳米银抗菌超滤膜。本发明采用上述一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,在保证超滤膜高截留高渗透性能的基础上,实现亲水性能、抗菌性能同步提升,并有效缓解直接掺入纳米银颗粒引起的分布不均易团聚、固定不稳易脱落等问题。



1. 一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

S1、制备纳米银混合溶液:聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠均匀溶解在N,N-二甲基乙酰胺中,80~120℃搅拌20min~50min,获得纳米银混合溶液;

S2、制备纳米银铸膜液:将步骤S1获得的纳米银混合溶液静置冷却,待其温度降至室温以后,加入PVDF粉末,50~70℃搅拌8h~12h,再将其置于25~30℃恒温箱静置脱泡12h~15h,获得纳米银铸膜液;

S3、浇筑、成膜:用刮刀将脱泡完成后的纳米银铸膜液刮制在干净的玻璃板上,再将玻璃板快速放入纯水凝固浴中,利用非溶剂诱导相分离法在室温下浸泡24h,获得纳米银抗菌超滤膜;

步骤S1中,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为8000-58000,质量分数控制为1~5wt%;所述硝酸银与柠檬酸钠的质量比为0.5:1~1:8;

步骤S1中,搅拌中使用油浴磁力搅拌;步骤S2中,搅拌采用水浴磁力搅拌;

步骤S1、S2中,所述硝酸银与所述PVDF质量比为0.001:1~0.05:1,所述PVDF质量分数为15~19wt%。

2. 根据权利要求1所述的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:步骤S1中,向N,N-二甲基乙酰胺中投入反应物的顺序依次为聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠。

3. 根据权利要求1所述的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:步骤S2中,纳米银溶液静置时间为20min~40min。

4. 根据权利要求1所述的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:步骤S3中,所述刮刀的厚度为50 μ m~250 μ m,刮刀刮制速度为0.2m/s~0.8m/s。

5. 根据权利要求1所述的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:步骤S3中,在玻璃板上刮制铸膜液后入纯水凝固浴前的空间转化时间为5s~30s;所述纯水凝固浴的水温为25 \pm 1℃,并且,浸泡的24h内换水3次。

6. 根据权利要求1所述的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其特征在于:制备过程中,室温为25 \pm 2℃,湿度为50% \pm 5%RH。

一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超滤膜材料制备技术领域,尤其是涉及一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 超滤是以膜两侧压力差为推动力,以超滤膜为过滤介质,利用膜孔径、材料特性等因素使溶剂和小分子溶质透过超滤膜,细菌、胶体、蛋白质等大分子物质被膜截留的膜分离过程。超滤膜是超滤分离过程的核心,超滤膜材料的性质影响着超滤膜的结构和性能,对超滤的效果至关重要。超滤膜的生物污染会造成膜性能的恶化,制约着超滤系统的长期运行,是超滤膜工艺长期以来难以解决的问题。

[0003] 纳米银因为其良好的杀菌能力,被广泛的应用于超滤膜的制备过程。目前,纳米银固定的方法分为表面改性和共混改性两种。表面改性的银离子只是嵌合在超滤膜表面,没有办法实现长效持久的灭菌。而共混改性的超滤膜存在纳米银颗粒团聚现象严重、纳米银固定不稳易脱落、膜表面亲水性没有明显提高等缺点,使得最终制备的纳米银抗菌超滤膜的抗生物污染性能下降。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,解决了上述背景技术中纳米银抗菌超滤膜中纳米银颗粒分布不均易团聚,且固定不稳易脱落等问题。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供了一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,包括如下步骤:

[0006] S1、聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠均匀溶解在N,N-二甲基乙酰胺中,80~120℃搅拌20min~50min,获得纳米银混合溶液;

[0007] S2、制备纳米银铸膜液:将步骤S1获得的纳米银混合溶液静置冷却,待其温度降至室温以后,加入PVDF粉末,50~70℃搅拌8h~12h,再将其置于25~30℃恒温箱静置脱泡12h~15h,获得纳米银铸膜液;

[0008] S3、浇筑、成膜:用刮刀将脱泡完成后的纳米银铸膜液刮制在干净的玻璃板上,再将玻璃板快速放入纯水凝固浴中,利用非溶剂诱导相分离法在室温下浸泡24h,获得纳米银抗菌超滤膜。

[0009] 优选的,步骤S1中,所述聚乙烯吡咯烷酮的分子量为8000-58000,质量分数控制为1~5wt%;所述硝酸银与柠檬酸钠的质量比为0.5:1~1:8。

[0010] 优选的,步骤S1中,向N,N-二甲基乙酰胺中投入反应物的顺序依次为聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠。

[0011] 优选的,步骤S1、S2中,所述硝酸银与所述PVDF质量比为0.001:1~0.05:1,所述PVDF质量分数为15~19wt%。

- [0012] 优选的,步骤S2中,纳米银溶液静置时间为20min~40min。
- [0013] 优选的,步骤S1中,搅拌中使用油浴磁力搅拌;步骤S2中,搅拌采用水浴磁力搅拌。
- [0014] 优选的,步骤S3中,所述刮刀的厚度为50 μ m~250 μ m,刮刀刮制速度为0.2m/s~0.8m/s。
- [0015] 优选的,步骤S3中,在玻璃板上刮制铸膜液后入纯水凝固浴前的空间转化时间为5s~15s;所述纯水凝固浴的水温为25 \pm 1 $^{\circ}$ C,并且,室温下浸泡24h内换水3次。
- [0016] 优选的,所述制备过程中,室温为25 \pm 2 $^{\circ}$ C,湿度为50% \pm 5%RH。
- [0017] 因此,本发明采用上述一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,利用在铸膜液中原位合成纳米银,使纳米银颗粒固定缠绕、均匀分布在聚合物基质中,膜表面及膜孔内皆均匀分布纳米银颗粒且不易脱落,纳米银颗粒的优势在膜中得到最大利用。极大的提高了超滤膜的渗透性、截留性、亲水性、稳定性,同时实现超滤膜抗菌能力的提升,有效缓解超滤膜的有机污染和生物污染。
- [0018] 下面通过附图和实施例,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

附图说明

- [0019] 图1为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法流程图;
- [0020] 图2为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中不同纳米银含量的铸膜液吸光度测试结果;
- [0021] 图3为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中不同纳米银含量的抗菌超滤膜纯水通量测试;
- [0022] 图4为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中不同纳米银含量的抗菌超滤膜水接触角测试;
- [0023] 图5为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中不同纳米银含量的抗菌超滤膜BSA截留率测试;
- [0024] 图6为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中使用活细胞计数法对不同纳米银含量的抗菌超滤膜的抑菌率测试;
- [0025] 图7为本发明一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法中使用抑菌圈大小对不同纳米银含量的抗菌超滤膜的抑菌率测试。

具体实施方式

- [0026] 以下通过附图和实施例对本发明的技术方案作进一步说明。
- [0027] 除非另外定义,本发明使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。
- [0028] 实施例
- [0029] 一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,其具体操作步骤如下:
- [0030] S1、制备纳米银混合溶液:聚乙烯吡咯烷酮、硝酸银、柠檬酸钠依次均匀的溶解在N,N-二甲基乙酰胺中,100 $^{\circ}$ C下油浴磁力搅拌35min,获得纳米银混合溶液。聚乙烯吡咯烷酮的分子量为58000,质量分数为2wt%。硝酸银与柠檬酸钠的质量比为1:2。
- [0031] S2、制备纳米银铸膜液:将步骤S1获得的纳米银混合溶液静置冷却,静置时间为

30min。待其温度降至室温以后,加入PVDF粉末,PVDF质量分数为16wt%。60℃下水浴磁力搅拌10h后,将其置于30℃恒温箱静置脱泡13h,获得纳米银铸膜液。

[0032] 其中,室温为25℃,湿度为50%RH,按照硝酸银与PVDF质量比分别为0:1、0.005:1、0.01:1、0.02:1制备原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜铸膜液。

[0033] 试验测试

[0034] (一)原位合成纳米银的效果测试:将按照硝酸银与PVDF不同质量比制备的铸膜液用N,N-二甲基乙酰胺溶剂稀释十倍后分别测定其吸光度。其中,400~500nm之间的吸收峰为纳米银吸收峰,测试结果如图2所示。

[0035] (二)在步骤S2获得的脱泡完成的纳米银铸膜液基础上,使用150 μ m的刮刀,将铸膜液刮制在干净的玻璃板上,控制刮制速度为0.5m/s。刮制完成后,进行空间转化10s。再将玻璃板快速放入纯水凝固浴中,纯水凝固浴的水温为25℃,利用非溶剂诱导相分离法在室温下浸泡24h,浸泡期间换水3次,获得纳米银抗菌超滤膜。

[0036] 对不同纳米银含量的超滤膜进行纯水通量测试、水接触角(亲水性)测试、BSA截留性能测试和抗菌实验:

[0037] (1)超滤膜纯水通量测试:膜池型号采用CF016P,Sterlitech,USA,测试温度为25 \pm 0.5℃,测试过程中采用错流方式,设置纯水为测量溶液,流速为0.24m \cdot s⁻¹。首先将超滤膜片裁剪成有效面积为11.65cm²的方形,然后将膜片正面向下固定在膜池中。在0.1MPa下预压30min后,调节操作压力到0.05MPa测量超滤膜的纯水通量,连续测定15min,取平均值。

[0038] (2)水接触角(亲水性)测试:使用型号JYSP-360,Jinshengxin,China的接触角仪,测试温度为23.0℃,测试湿度为50%RH,温度计和湿度计精确度分为0.1%和1%。实验设定纯水液体体积为2 μ L,采用悬滴法使纯水液滴与膜表面接触5s后,记录液滴的接触角测量值和稳定形貌。测量过程中,每张样品膜片至少测量五个不同位置,计算平均值和误差范围得到最终结果。

[0039] (3)BSA截留性能测试:采用500mg \cdot L⁻¹、分子量66kDa的BSA溶液,在0.05MPa下进行,进料温度维持在25 \pm 0.5℃。利用紫外可见分光光度计在280nm处测试原料液和透过液的吸光度,通过标准曲线转换成蛋白质的浓度。

[0040] 超滤膜纯水通量测试、水接触角(亲水性)测试、BSA截留性能测试结果如表1所示:

[0041] 表1超滤膜性能测试结果

PVDF-Ag 性能测试	纯水通量 (Lm ² h ⁻¹ bar ⁻¹)	水接触角(°)	牛血清蛋白截留率 (%)
PVDF-0	265.6	85.0	93.8
PVDF-0.5%	379.8	79.4	95.9
PVDF-1%	421.7	76.8	96.5
PVDF-2%	394.3	79.1	96.6

[0043] (4)使用大肠杆菌和金葡萄球菌对不同纳米银含量的纳米银抗菌PVDF超滤膜进行

抗菌实验,测试结果如图6、图7所示。

[0044] 活细胞计数法测试超滤膜的抑菌率:先通过超声30min、紫外照射30min清洗膜细菌,之后使用PBS缓冲溶液冲洗转进24孔平板。取浓度 10^5 CFU/ml细菌液20 μ L,稀释后接种在LB培养基中,菌液浸没超滤膜表面。在37 $^{\circ}$ C条件下培养2h后,将菌液加入到1980 μ L缓冲液中。取60 μ L混合菌液均匀的放在琼脂板上,在37 $^{\circ}$ C条件下继续培养12h后进行计数。

[0045] 抑菌圈大小测试超滤膜的抑菌率:使用培养好的 10^5 CFU/ml的菌液,取0.1ml菌液均匀涂布在LB培养基上。将待测超滤膜裁剪成直径为1cm的圆片之后进行灭菌,将剪好的灭菌超滤膜片正面朝下覆盖于培养基上,应尽量排出超滤膜片与菌液之间的气泡以保证膜表面与菌液的充分接触,将培养皿正面朝下置于37 $^{\circ}$ C的恒温培养箱中培养24h。每个平行样测试三组,取平均值。

[0046] 因此,本发明采用上述结构的一种原位合成纳米银PVDF抗菌超滤膜的制备方法,利用在铸膜液中原位合成纳米银,使纳米银颗粒固定缠绕、均匀分布在聚合物基质中,膜表面及膜孔内皆均匀分布纳米银颗粒且不易脱落,纳米银颗粒的优势在膜中得到最大利用。极大的提高了超滤膜的渗透性、截留性、亲水性、稳定性,同时实现超滤膜抗菌能力的提升,有效缓解超滤膜的有机污染和生物污染。

[0047] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其进行限制,尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而这些修改或者等同替换亦不能使修改后的技术方案脱离本发明技术方案的精神和范围。

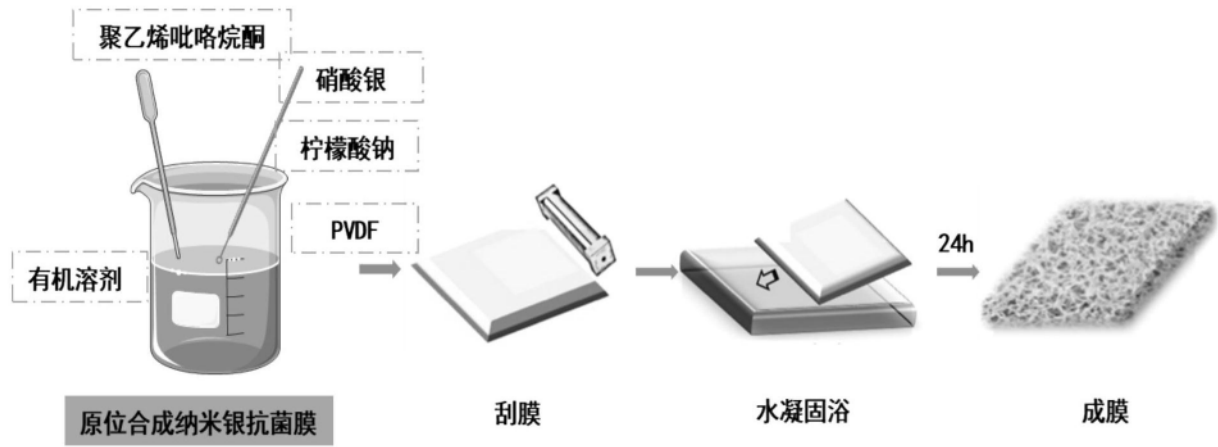


图1

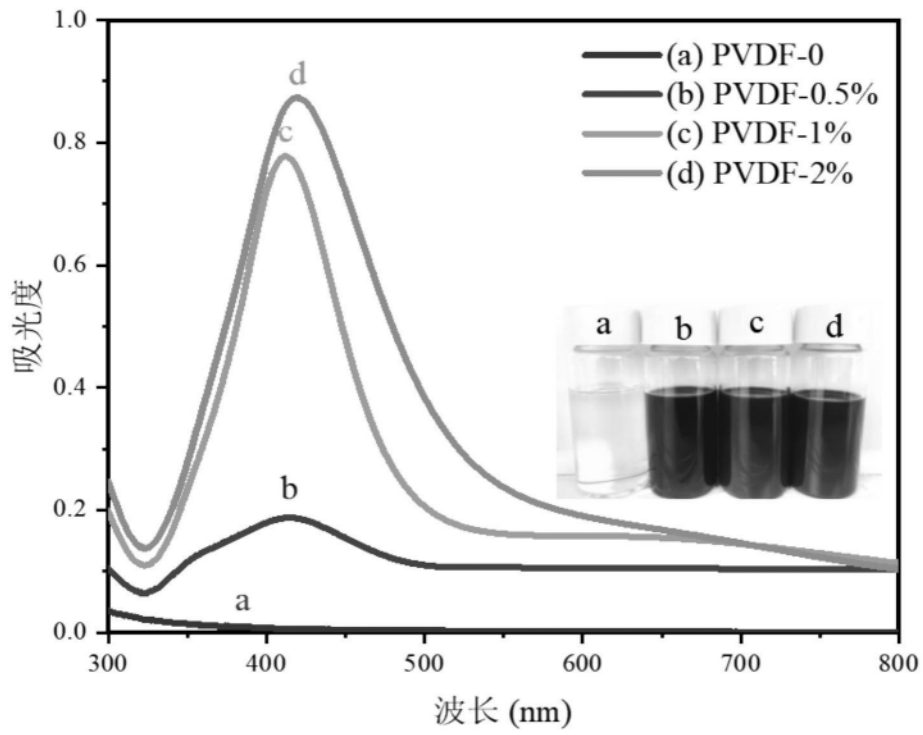


图2

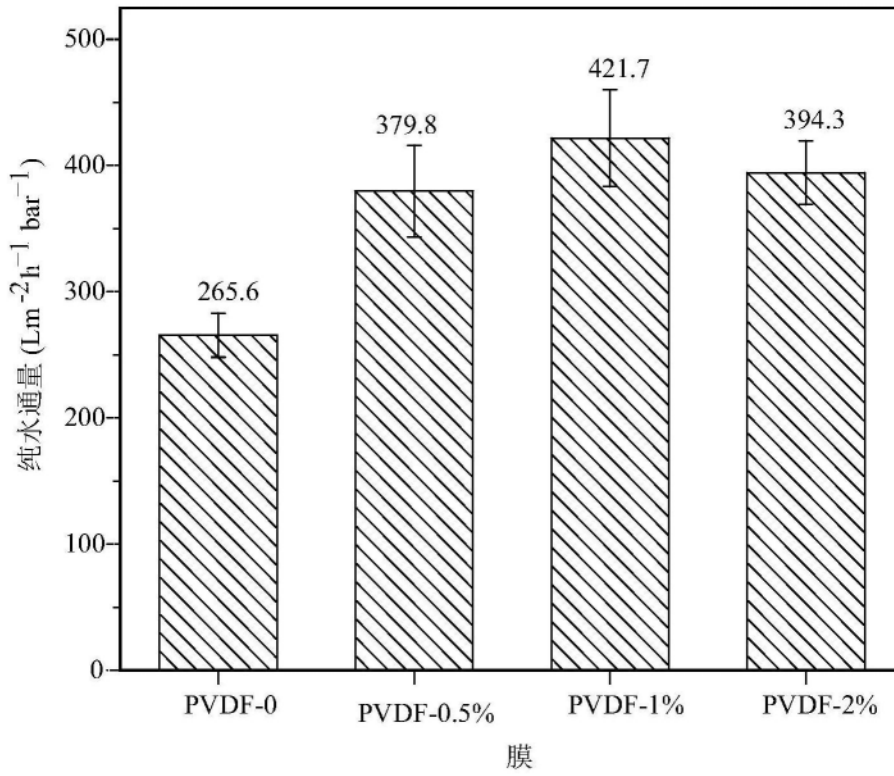


图3

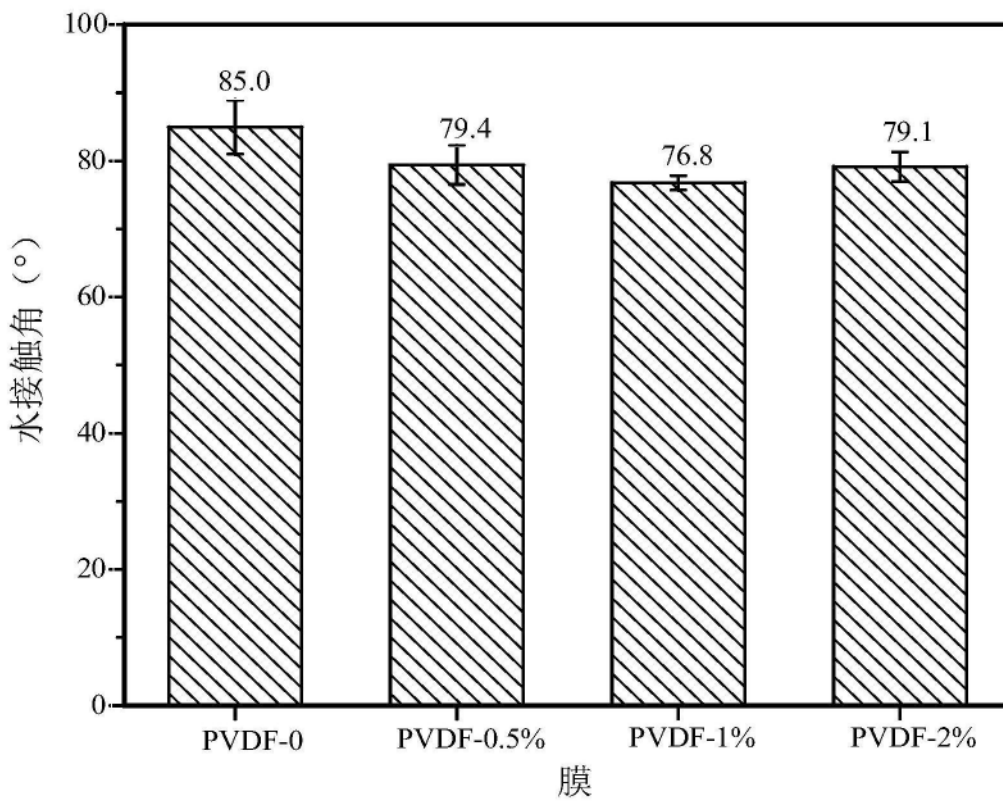


图4

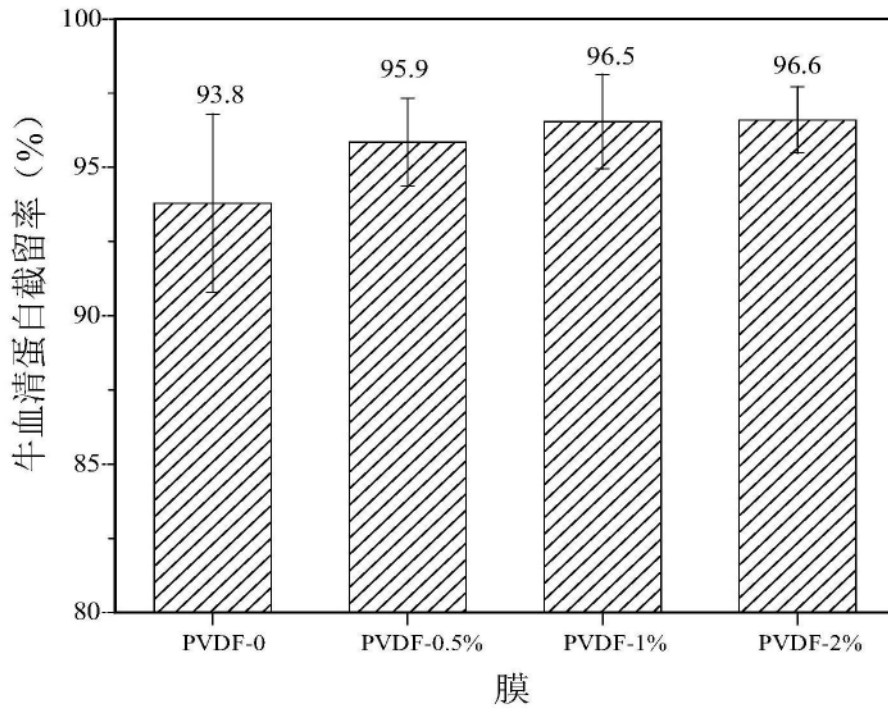


图5

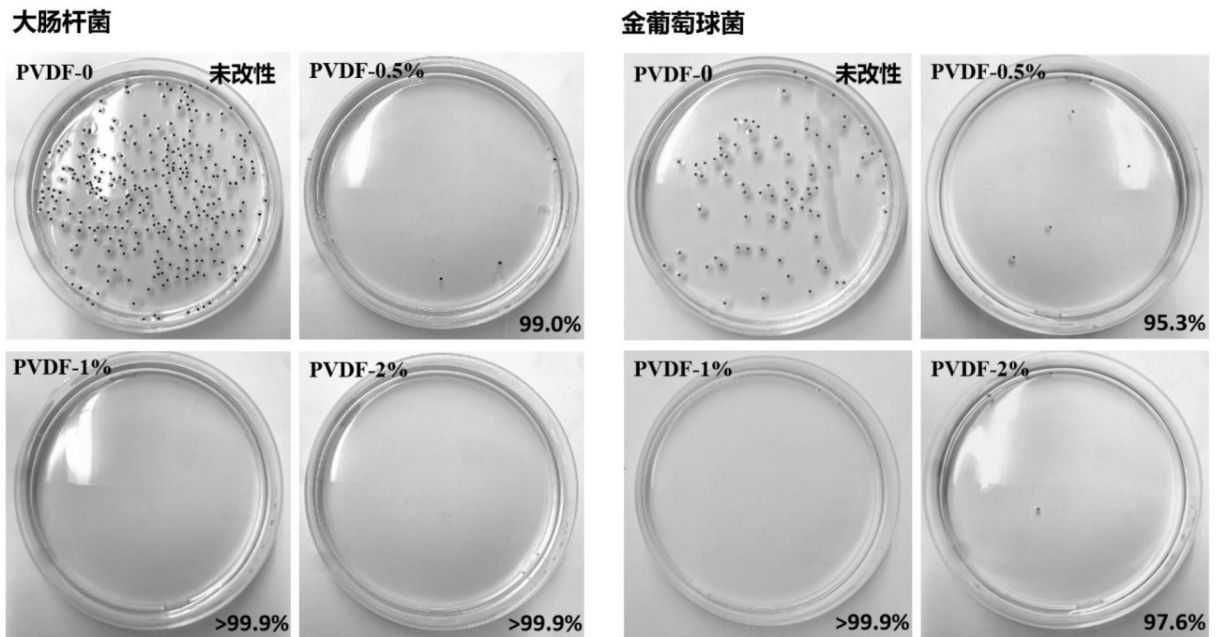


图6

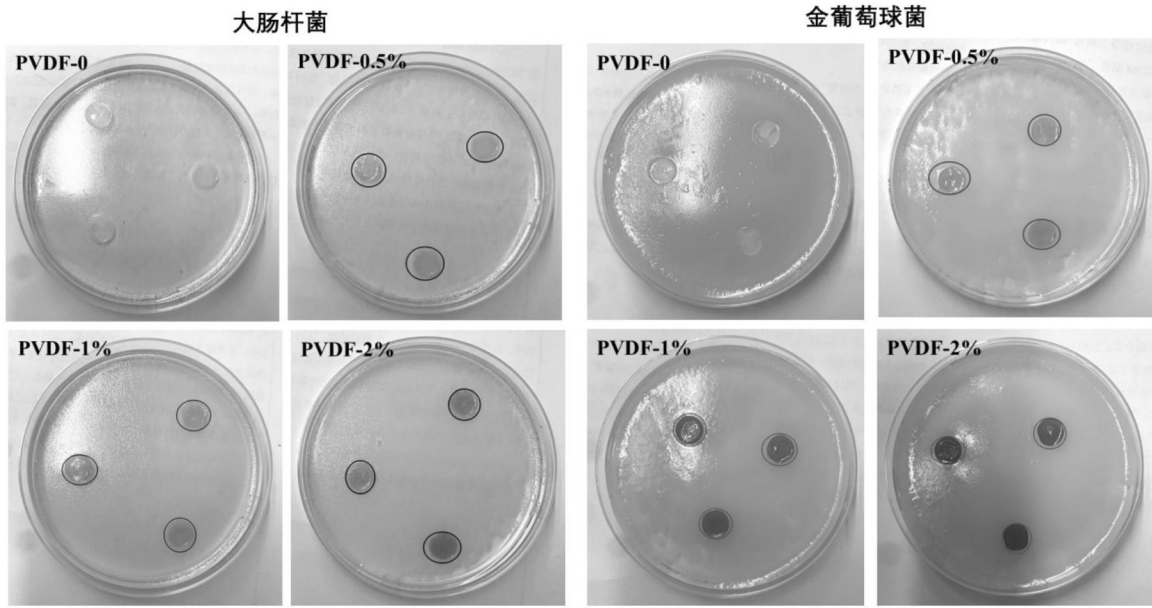


图7