



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115069095 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 11

(21) 申请号 202110272172.4

(22) 申请日 2021.03.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115069095 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 香港理工大学
地址 中国香港九龙

(72) 发明人 蒋毅 万直上

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713
专利代理师 卓霖 许向彤

(51) Int.Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105251376 A, 2016.01.20

KR 20140027033 A, 2014.03.06

KR 20140077001 A, 2014.06.23

US 2015053610 A1, 2015.02.26

Hadi Attia et al., .Robust superhydrophobic electrospun membrane fabricated by combination of electrospinning and electrospraying techniques for air gap membrane distillation.《Desalination》.2018,第446卷第2.2-2.3节,第3.1-3.2节.

审查员 徐碧涛

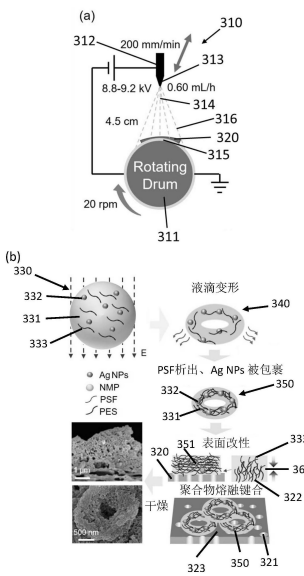
权利要求书2页 说明书13页 附图11页

(54) 发明名称

过滤膜的表面改性方法及复合过滤膜

(57) 摘要

本发明公开一种通过电喷雾负载功能性材料的过滤膜表面改性方法。本方法利用聚合物（一在电喷雾液滴中，另一在过滤膜中）之间的熔融键合反应以稳定具有功能性材料在过滤膜表面上，从而实现过滤膜的多功能性和/或增强过滤膜的性能。



1. 一种过滤膜的表面改性方法, 包括:

提供过滤膜主体, 所述过滤膜主体具有多孔结构并包括第一聚合物;

提供混合溶液, 所述混合溶液包括功能性材料、第二聚合物和溶剂, 所述功能性材料和所述第二聚合物溶解并分散于所述溶剂中;

电喷射所述混合溶液到过滤膜主体的表面从而将包括所述混合溶液的液滴沉积在所述表面上;

液滴中部分的溶剂溶解过滤膜主体的接触面的第一聚合物, 所述接触面被所述液滴所覆盖;

溶解的第一聚合物和液滴中部分的第二聚合物在液滴和过滤膜主体之间的界面相互扩散和混合; 以及

蒸发液滴中和界面中的溶剂从而析出所述功能性材料和所述第二聚合物从而在所述表面上生成包括功能性材料和第二聚合物的珠, 其中, 混合的第一聚合物和第二聚合物在所述界面中熔融键合从而将所述珠整合到所述表面上;

其中, 所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钼颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架、铁基金属有机骨架、锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物;

所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;

所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;

其中, 所述蒸发液滴中和界面中的溶剂的步骤包括对所述液滴中和界面中的溶剂加热和加压;

其中, 所述加热的温度在20°C和100°C之间, 所述加压的压力在1Pa和100kPa之间。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述第一聚合物和所述第二聚合物相同。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述第一聚合物和所述第二聚合物不相同。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃或二甲基乙酰胺。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述溶剂在所述混合溶液中具有在85wt%和98wt%之间的浓度; 所述第二聚合物在所述混合溶液中具有在1wt%和12wt%之间的浓度; 所述功能性材料在所述混合溶液中具有在0.5wt%和8wt%之间的浓度。

6. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述第一聚合物为聚苯醚砜, 所述第二聚合物为聚砜, 所述功能性材料为银颗粒, 所述银颗粒具有在5nm和1000nm之间的尺寸。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述电喷射具有在6kV和15kV之间的电压, 所述电喷射具有在0.1mL/h和2.0mL/h之间的进样流量。

8. 一种复合过滤膜, 包括:

过滤膜主体, 其具有多孔结构并包括第一聚合物; 以及

珠, 其包括功能性材料和第二聚合物, 所述珠负载在过滤膜主体的表面上;

其中, 过滤膜主体和珠之间的界面中的第一聚合物和第二聚合物熔融键合, 从而将所述珠整合到所述表面上;

其中, 所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钼颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧

化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架、铁基金属有机骨架、锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物；

所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素；

所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素；

其中，所述珠具有环形或球形的形状，在 $0.5\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 之间的高度和在 $0.5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间的宽度。

9. 根据权利要求8所述的复合过滤膜，其中，所述功能性材料分布在珠的表面和内部。

10. 根据权利要求8所述的复合过滤膜，其中，所述珠具有多孔结构。

11. 根据权利要求8所述的复合过滤膜，其中，所述珠在所述表面上具有在1%和100%之间的覆盖率。

12. 根据权利要求8所述的复合过滤膜，其中，所述第二聚合物在珠中具有在50wt%和95wt%之间的浓度；所述功能性材料在珠中具有在5wt%和50wt%之间的浓度。

13. 根据权利要求8所述的复合过滤膜，其中，所述过滤膜主体具有在1nm和 $5\mu\text{m}$ 之间的孔径，所述过滤膜主体具有在60%和90%之间的孔隙率。

过滤膜的表面改性方法及复合过滤膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种过滤膜的表面改性方法及通过所述表面改性方法所制造的复合过滤膜。

背景技术

[0002] 膜分离技术对于水处理和生产非常有效,但是它们也面临多种技术挑战,如膜污染。膜污染会降低水质,增加运营成本和缩短使用寿命从而严重损害膜分离的技术优势。特别地,在使用膜生物反应器的废水处理中不可逆的生物污染导致渗透性降低,其即使在清洗后也无法复原。

[0003] 纳米技术提供了应对这些挑战的机会。功能性人工纳米材料的应用已显示出其可增强水渗透性,增加某些溶质(例如,Cr(VI))的截留并改善膜抗污染性能。在许多功能性纳米材料中,银是常用的针对各种微生物(如细菌,真菌和藻类)的抗生物剂。银纳米颗粒(银纳米颗粒)已被证明是膜系统中有效的抗生物剂,能够提升膜抗生物污染的性能。

[0004] 通常使用基于液相的方法来合成银纳米颗粒改性的膜,其中通过掺杂、通过静电相互作用和/或共价键合进行表面接枝、逐层组装、在膜表面上原位合成等,以将银纳米颗粒掺入膜。以掺杂为例,将银纳米颗粒简单地添加到聚合物铸膜液中,随后固化形成膜基质。尽管其简便易行并增强了膜的抗微生物性能(例如,大肠杆菌减少了95%以上),该方法的材料功效仍然很低,只有不到10%的纳米颗粒位于发生生物污染的膜表面的顶部。由于较高的材料利用率,其它基于液相的表面改性方法被优先采用。例如,通过静电相互作用和共价键合,成功将聚乙烯亚胺(PEI)包覆的银纳米颗粒接枝到聚砜(PSF)膜表面上。改性后的膜表现出达致 $>3\log$ 的大肠杆菌的失活率。仅通过静电吸引就可以将具抗生物活性的纳米颗粒的装载量达到较高水平,例如,对于铜纳米颗粒,可达 $12\mu\text{g cm}^{-2}$ 。此外,银纳米颗粒也可以仅通过共价键稳定在膜表面。在膜抗生物污染试验中,银载量达到 $15\mu\text{g cm}^{-2}$,改性膜有效抑制了生物膜的生长。尽管表面负载的纳米材料赋予膜有效的抗菌性能,但取得纳米材料的高表面覆盖率需要相对较长的处理时间(例如,4-36h)和/或复杂的制造过程(例如,对膜表面进行等离子体预处理以增加锚固点和/或化学交联反应)。此外,基于液相的方法还存在负载过程控制不精确,材料利用率低(例如, $<30\%$)以及由于膜表面上锚固点的随机分布而导致抗生物纳米材料的覆盖不均匀等问题。

[0005] 通过气相途径(例如,喷涂和电喷雾)能实现银纳米颗粒的快速、可控、均匀负载,并取得高表面覆盖率。已有技术开发了一种喷雾结合旋转镀膜的方法来负载铜纳米颗粒,然后铜颗粒通过静电引力被稳定在膜表面上。该方法能在短时间内(形成一个双层仅需32s)获得高纳米颗粒覆盖率(10个双层负载可达 $23.7\mu\text{g/cm}^2$),但是,该方法不太可能对大尺寸的膜进行改性,因此,缺乏可扩展性。此外,在负载过程上它没有实现良好的控制。另一研究开发的冷喷涂工艺,其中的银颗粒(尺寸为 $10\mu\text{m}$)以200-700m/s的高速物理轰击聚合物膜表面。在最近的一种方法中,使用气溶胶冲击驱动组装(aerosol impaction-driven assembly) (AIDA) 装置以超过100m/s的速度将气溶胶化的银纳米颗粒负载在膜表面上。由

于具有如此高的沉积速度,银(纳米)颗粒在数秒内完成负载,并被部分或完全地被物理包裹在膜表面,从而打破了有限的锚固位点的限制。尽管如此,其潜在地损坏膜的结构和/或导致纳米材料的低负载量(例如, $0.67\mu\text{g}/\text{cm}^2$)和低负载效率(2%,膜上纳米颗粒的质量除以引入的总量)。因此,现有技术未开发出可同时实现高材料负载效率、较短的处理时间、可精确调控的负载过程和高表面覆盖率的气相可扩展和无破坏性的方法。

发明内容

[0006] 本发明的一方面公开一种过滤膜的表面改性方法,其包括:提供过滤膜主体,所述过滤膜主体具有多孔结构并包括第一聚合物;提供混合溶液,所述混合溶液包括功能性材料、第二聚合物和溶剂,所述功能性材料和所述第二聚合物溶解并分散于所述溶剂中;电喷射所述混合溶液到过滤膜主体的表面从而将包括所述混合溶液的液滴沉积在所述表面上;液滴中部分的溶剂溶解过滤膜主体的接触面的第一聚合物,所述接触面被液滴所覆盖;溶解的第一聚合物和液滴中部分的第二聚合物在液滴和过滤膜主体之间的界面相互扩散和混合;以及蒸发液滴中和界面中的溶剂从而析出所述功能性材料和所述第二聚合物从而在所述表面上生成包括功能性材料和第二聚合物的珠,其中,混合的第一聚合物和第二聚合物在所述界面中熔融键合从而将所述珠整合到所述表面上。

[0007] 根据某些实施例,所述功能性材料为抗微生物剂、污染物降解剂或催化剂。

[0008] 根据某些实施例,所述功能性材料为金属颗粒、氧化物、金属有机骨架材料或碳基材料。

[0009] 根据某些实施例,所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钯颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架,铁基金属有机骨架,锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物;所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素。

[0010] 根据某些实施例,所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素。

[0011] 根据某些实施例,所述第一聚合物和所述第二聚合物相同。

[0012] 根据某些实施例,所述第一聚合物和所述第二聚合物不相同。

[0013] 根据某些实施例,所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃或二甲基乙酰胺。

[0014] 根据某些实施例,所述溶剂在所述混合溶液中具有在85wt%和98wt%之间的浓度;所述第二聚合物在所述混合溶液中具有在1wt%和12wt%之间的浓度;所述功能性材料在所述混合溶液中具有在0.5wt%和8wt%之间的浓度。

[0015] 根据某些实施例,所述第一聚合物为聚苯醚砜,所述第二聚合物为聚砜,所述功能性材料为银颗粒,所述银颗粒具有在5nm和1000nm之间的尺寸。

[0016] 根据某些实施例,根据权利要求所述1的方法,其中,所述电喷射具有在6kV和15kV之间的电压,所述电喷射具有在0.1mL/h和2.0mL/h之间的进样流量。

[0017] 根据某些实施例,所述蒸发液滴和界面中的溶剂的步骤包括对所述液滴和界面中的溶剂加热和加压。

[0018] 根据某些实施例,所述加热的温度在20°C和100°C之间,所述加压的压力在1Pa和100kPa之间。

[0019] 本发明的另一方面公开一种复合过滤膜,其包括:过滤膜主体,其具有多孔结构并包括第一聚合物;以及珠,其包括功能性材料和第二聚合物,所述珠负载在过滤膜主体的表面上;其中,过滤膜主体和珠之间的界面中的第一聚合物和第二聚合物熔融键合,从而将所述珠整合到所述表面上。

[0020] 根据某些实施例,所述功能材料分布在珠的表面和内部。

[0021] 根据某些实施例,所述珠具有多孔结构。

[0022] 根据某些实施例,所述珠具有环形或球形的形状,所述珠具有0.5 μm 和4 μm 之间的高度,所述珠具有0.5 μm 和10 μm 之间的宽度。

[0023] 根据某些实施例,所述珠在所述表面上具有在1%和100%之间的覆盖率。

[0024] 根据某些实施例,所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钯颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架,铁基金属有机骨架,锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物;所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素。

[0025] 根据某些实施例,所述第二聚合物在珠中具有在1wt%和95wt%之间的浓度,所述功能性材料在珠中具有在5wt%和50wt%之间的浓度。

[0026] 根据某些实施例,所述过滤膜主体具有在1nm和5 μm 之间的孔径,所述过滤膜主体具有在60%和90%之间的孔隙率。

附图说明

[0027] 应理解,本文描述的附图仅用于说明目的。附图不一定按比例绘制,通常将重点放在说明本教导的原理上。附图无意以任何方式限制本公开的范围。

[0028] 图1示出根据本发明某些实施例的过滤膜的示意图。

[0029] 图2示出根据本发明某些实施例的过滤膜的表面改性方法的流程图。

[0030] 图3示出通过电喷雾负载银纳米颗粒至聚合物微滤膜的表面改性方法的示意图,其中,(a)使用电喷雾装置改造膜表面,(b)在膜表面上生成固化的微珠。

[0031] 图4示出:(a)银纳米颗粒的TEM图像和(b)银纳米颗粒的动态光散射(DLS)测量结果,银纳米颗粒分散在乙醇溶液(20mg/L)中。

[0032] 图5示出在70°C和加压条件下强化膜表面改性的效果后,Ag-7膜的场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像。由于NMP引起的聚合物融合,一些PES膜的孔被堵塞。

[0033] 图6示出:对照膜、Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜的(a-d)顶视FESEM图像(插图中有照片),(e-h)膜表面的横截面图像(不连续PSF层的厚度用线标出)和(i-l)相应的EDX图像(银元素以白色描绘,以突出膜表面上银纳米颗粒的数量和分布)。

[0034] 图7示出对照膜和银纳米颗粒改性膜的FTIR光谱。

[0035] 图8示出:(a)具有不同银纳米颗粒负载时间(即7、14和21分钟)的膜上的银负载量;在(b)弱(21W/L)和(c)强(64W/L)超声处理3、10、20和30分钟后,剩余的银占总负载的银的质量百分率;弱和强超声处理30分钟后(d)(g)Ag-7膜,(e)(h)Ag-14膜和(f)(i)Ag-21膜的表面的顶视FESEM图像,插图中显示的超声后膜片的照片;在(g)的插图中的圆圈示出了膜片的断裂。

[0036] 图9示出对照膜和银纳米颗粒改性膜的纯水通量。

[0037] 图10示出:(a) 10^4 CFU/mL未过滤的大肠杆菌溶液,(b)从控制膜渗透大肠杆菌溶液和(c)从Ag-21膜渗透大肠杆菌溶液的平板计数结果。

[0038] 图11示出:使用(a)(d) $0.1\mu\text{m}$ 、(b)(e) $0.3\mu\text{m}$ 和(c)(f) $0.5\mu\text{m}$ PS珠作为模型溶质进行截留试验后对照膜和Ag-21膜的表面的FESEM图像。

[0039] 图12示出:对照膜和银纳米颗粒改性膜的表面抗微生物和抗生物污染实验;(a-d)对革兰氏阴性大肠杆菌的抗菌测试;(e-h)对抗革兰氏阳性枯草芽孢杆菌的抗菌测试,在圆圈中表示在Ag-7膜的LB培养基表面上形成的细菌菌落;在(i)对照膜和(j)Ag-21膜的活性层上生长的大肠杆菌生物膜结构的CLSM 3D图像,生物膜分别用Con A、SYTO 9和PI染料对胞外聚合物(例如,多糖)、活细胞和死细胞进行染色;(k)从对照膜和Ag-21膜的CLSM图像堆栈中获得相应的活细胞、死细胞和胞外聚合物的生物量,使用两个有代表性的区域计算平均值和标准偏差。

[0040] 图13示出:在针对大肠杆菌(在圆圈表示)的表面抗微生物实验后(a)对照膜和(b)Ag-21膜的FESEM图像。

[0041] 图14示出:在模拟的终端过滤操作下(a)银浓度和(b)在收集的渗透液(纯水)中释放的Ag量(左轴)和相应的剩余比率(右轴所示剩余的Ag占总负载Ag的质量百分比)。

[0042] 图15示出7日银释放测试后针对大肠杆菌的银纳米颗粒改性膜表面抗菌实验。在银纳米颗粒修饰的膜的LB表面形成的细菌菌落要多于在银释放测试前的对应菌落,但是,所有菌落都小于对照膜的菌落(图12(a-d))。

具体实施方式

[0043] 本发明公开一种通过电喷雾辅助负载功能性材料的膜表面改性方法。利用两种聚合物(一种在电喷雾液滴/微粒中而另一种在膜中)之间的熔融键合(例如,物理和/或化学作用)反应来稳定负载的功能性材料。负载的聚合物微珠充当功能性材料的载体。

[0044] 在所有气相方法中,电喷雾是通过电场作用使液体雾化的方法。通过调整给定溶液的工艺参数,它能够产生尺寸从几百纳米到几微米的单分散液滴。由于纳米颗粒在电场下的定向移动,其负载效率可比不带电喷雾的效率。与冷喷涂相比,其负载速度(即 $<20\text{m/s}$)要低,因此对膜表面的撞击(损坏)很小。电喷雾可以耦合到3D打印设备中,以实现对标的物精确且大规模的负载。此外,微小的液滴会在膜表面引发特定反应,这可用于纳米颗粒的接枝和稳定化。上述的独特功能可以精确控制膜沉积层达至纳米级的厚度和粗糙度。

[0045] 本发明的一方面公开一种过滤膜的表面改性方法,其包括:提供过滤膜主体,所述过滤膜主体具有多孔结构并包括第一聚合物;提供混合溶液,所述混合溶液包括功能性材料、第二聚合物和溶剂,所述功能性材料和所述第二聚合物溶解并分散于所述溶剂中;电喷射所述混合溶液到过滤膜主体的表面从而将包括所述混合溶液的液滴沉积在所述表面上;

液滴中部分的溶剂溶解过滤膜主体的接触面的第一聚合物,所述接触面被液滴所覆盖;溶解的第一聚合物和液滴中部分的第二聚合物在液滴和过滤膜主体之间的界面相互扩散和混合;以及蒸发液滴中和界面中的溶剂从而析出所述功能性材料和所述第二聚合物从而在所述表面上生成包括功能性材料和第二聚合物的珠,其中,混合的第一聚合物和第二聚合物在所述界面中熔融键合从而将所述珠整合到所述表面上。

[0046] 根据某些实施例,所述功能性材料为抗微生物剂、污染物降解剂或催化剂。

[0047] 根据某些实施例,所述功能性材料为金属颗粒、氧化物、金属有机骨架材料或碳基材料。

[0048] 根据某些实施例,所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钯颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架,铁基金属有机骨架,锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物。

[0049] 根据某些实施例,所述功能性材料包括两种或以上的不同的材料所生成的混合物。

[0050] 根据某些实施例,所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素。

[0051] 根据某些实施例,所述第一聚合物和所述第二聚合物相同。

[0052] 根据某些实施例,所述第一聚合物和所述第二聚合物不相同。

[0053] 根据某些实施例,所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃或二甲基乙酰胺。

[0054] 根据某些实施例,所述溶剂在所述混合溶液中具有在85wt %和98wt %之间的浓度;所述第二聚合物在所述混合溶液中具有在1wt %和12wt %之间的浓度;所述功能性材料在所述混合溶液中具有在0.5wt %和8wt %之间的浓度。

[0055] 根据某些实施例,所述第一聚合物为聚苯醚砜,所述第二聚合物为聚砜,所述功能性材料为银颗粒,所述银颗粒具有在5nm和1000nm之间的尺寸。

[0056] 根据某些实施例,根据权利要求所述1的方法,其中,所述电喷射具有在6kV和15kV之间的电压,所述电喷射具有在0.1mL/h和2.0mL/h之间的进样流量。

[0057] 根据某些实施例,所述蒸发液滴和界面中的溶剂的步骤包括对所述液滴和界面中的溶剂加热和加压。

[0058] 根据某些实施例,所述加热的温度在20°C和100°C之间,所述加压的压力在1Pa和100kPa之间。

[0059] 本发明的另一方面公开一种复合过滤膜,其包括:过滤膜主体,其具有多孔结构并包括第一聚合物;以及珠,其包括功能性材料和第二聚合物,所述珠负载在过滤膜主体的表面上;其中,过滤膜主体和珠之间的界面中的第一聚合物和第二聚合物熔融键合,从而将所述珠整合到所述表面上。

[0060] 根据某些实施例,所述功能材料分布在珠的表面和内部。

[0061] 根据某些实施例,所述珠具有多孔结构。所述珠可具有在5nm和80nm之间的孔径和/或在1%和50%的孔隙率。

[0062] 根据某些实施例,所述珠具有环形或球形的形状,也可以具有任何形状。所述珠具有 $0.5\mu\text{m}$ 和 $4\mu\text{m}$ 之间的高度,所述珠具有 $0.5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间的宽度。

[0063] 根据某些实施例,所述珠在所述表面上具有在1%和100%之间的覆盖率。所述珠可完全覆盖所述表面从而生成连续的覆盖层。

[0064] 根据某些实施例,所述功能性材料为银颗粒、铜颗粒、铁颗粒、钯颗粒、金颗粒、铜氧化物颗粒、铁氧化物颗粒、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、纳米金刚石、碳量子点、钙基金属有机骨架,铁基金属有机骨架,锌基金属有机骨架、二氧化钛颗粒、三氧化二钴颗粒、二氧化硅颗粒、或它们中的任何组合所生成的混合物;所述第一聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素;所述第二聚合物为聚苯醚砜、聚砜、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺或醋酸纤维素。

[0065] 根据某些实施例,所述第二聚合物在珠中具有在1wt%和95wt%之间的浓度,所述功能性材料在珠中具有在5wt%和50wt%之间的浓度。

[0066] 根据某些实施例,所述过滤膜主体具有在1nm和 $5\mu\text{m}$ 之间的孔径,所述过滤膜主体具有在60%和90%之间的孔隙率。

[0067] 图1示出根据本发明某些实施例的一种复合过滤膜100。复合过滤膜100包括过滤膜主体110和珠120。过滤膜主体110具有多孔结构并包括多个孔111。过滤膜主体110由第一聚合物112所组成。珠120负载和分散在过滤膜主体110的表面113上。珠120包括功能性材料121和由第二聚合物122所组成的基体123,基体123具有多孔结构,功能性材料121分布于基体123的表面和内部。过滤膜主体110和珠120之间的界面130中的第一聚合物112和第二聚合物122熔融键合,从而将珠120牢固地整合到过滤膜主体110的表面113上。根据本实施例,功能性材料121可以为银纳米颗粒,其能释放银离子以杀灭微生物140。

[0068] 图2示出根据本发明某些实施例的一种过滤膜的表面改性方法的流程图。步骤S21:提供过滤膜主体,所述过滤膜主体具有多孔结构并包括第一聚合物。步骤S22:提供混合溶液,所述混合溶液包括功能性材料、第二聚合物和溶剂,所述功能性材料和所述第二聚合物溶解于并分散所述溶剂中。步骤S23:电喷射所述混合溶液到过滤膜主体的表面从而将包括所述混合溶液的液滴沉积在所述表面上。步骤S24:液滴中部分的溶剂溶解过滤膜主体的接触面的第一聚合物,所述接触面被所述液滴所覆盖。步骤S25:溶解的第一聚合物和液滴中部分的第二聚合物在液滴和过滤膜主体之间的界面相互扩散和混合。步骤S26:蒸发液滴中和界面中的溶剂从而析出所述功能性材料和所述第二聚合物从而在所述表面上生成包括功能性材料和第二聚合物的珠,其中,混合的第一聚合物和第二聚合物在所述界面中熔融键合从而将所述珠整合到所述表面上。

[0069] 实施例

[0070] 本实施例公开一种经表面改性的聚合物微滤膜。使用电喷雾将包含银纳米颗粒、聚砜(PSF)和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的微滴均匀地负载在聚合物微滤膜的表面上。微滴与膜表面反应,导致两种聚合物的熔融键合从而将负载和固化的银纳米颗粒-PSF微珠的整合到聚合物微滤膜的表面上。这些微珠作为银纳米颗粒的载体,即使在强超声处理后膜破裂时也能保持稳定。该表面改性的膜对溶质的选择性不变,并显出增强的细菌灭活和抗生物污染的特性。本表面改性方法不涉及复杂的分子反应(即,突破锚固定点的限制)、具有高的材料负载效率(例如,高达>95%)、从而实现快速表面改性(例如,在几分钟内)并且可以

使用具有多个电喷雾装置的系统进行扩展性生产。

[0071] 材料与化学

[0072] 聚醚砜 (PES) 微过滤 (MF) 膜片 (直径: 50mm; 标称孔径: 0.22 μ m) 由 Chuang Wei Materials Co., Ltd 提供。银纳米颗粒 (~60~150nm, 纯度 99.9%) 购自 Nanjing XFNANO Materials Tech Co., Ltd。使用扫描透射电子显微镜 (STEM, Jeol JEM-2100F) 和动态光散射 (DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS90) 确定银纳米颗粒的形态和尺寸分布。N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, 重均分子量为 10,000)、聚砜 (PSF, 珠粒, 平均数均分子量约为 22,000) 和 Luria-Bertani (LB) 培养基来自 Sigma Aldrich。聚苯乙烯 (PS) 珠 (0.1 μ m、0.3 μ m 和 0.5 μ m) 购自 Aladdin Industrial Corporation (Shanghai)。硝酸 (HNO₃) 和甘油购自 VWR BDH Chemicals (USA)。氯化钾 (KCl) 购自 Chem Cruz (美国)。SYTO 9、碘化丙啶 (PI) 和刀豆蛋白 A (Con A) 购自美国 Invitrogen。

[0073] 聚合物过滤膜的表面表面改性

[0074] 图3示出通过电喷雾负载银纳米颗粒 (Ag NPs) 对聚合物微过滤膜进行表面改性的示意图。首先, 在 PVP (1.4wt. %) 的协助下将银纳米颗粒以 12g/L 的浓度分散 NMP 中。超声分散 20 分钟后, 添加少量的 PSF (占 NMP 的 4wt. %)。然后将混合溶液在 60°C 剧烈搅拌 (500rpm) 12 小时以溶解 PSF。然后, 将溶液冷却至室温 (22 \pm 3°C)。在电喷雾实验之前, 将前体溶液超声处理 10 分钟以分散颗粒。环境相对湿度保持在 59 \pm 3%。

[0075] 图3(a) 示出了用于过滤膜表面改性的电喷雾装置 310。包括微孔 321 的 PES 322 微过滤膜 320 被安装在旋转鼓 311 上, 其在电喷射期间以 20rpm 旋转。喷嘴 312 (美国 Hamilton Company 的 Kel-F hub 90134) 以 200mm/min 的速度在 60mm 的宽度上移动, 以确保将前体溶液 314 均匀地喷涂在膜片 320 上。进样流速为 0.60mL/h。注射器针尖 313 和集电极 315 之间的距离是 4.5cm。将高压从 8.8kV 调节到 9.2kV 以获得形状良好的泰勒锥形流体 316。负载完成后, 将膜干燥过夜以确保 NMP 完全蒸发。将 PES 微过滤膜标记为对照膜, 将银纳米颗粒表面改性的膜标记为 Ag-t 膜, 其中 t 表示电喷雾负载的总时间 (即 7、14 或 21 分钟)。

[0076] 膜表征

[0077] 膜的总孔隙率用重量法估算。在测量至少三个膜片 (每个 19.6cm²) 的干重、湿重和平均膜厚度后, 计算孔隙率。通过傅立叶变换红外光谱法 (FTIR, PerkinElmer Spectrum Two) 表征膜表面化学。用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Tescan MAIA3) 检查合成膜的表面和横截面形态。通过在液氮中破碎膜片而制备膜的横截面。在 FESEM 检查之前, 所有样品均用金溅射 90s (BAL-TEC, SCD 005)。此外, 使用能量色散 X 射线 (EDX) 光谱仪 (X-Max^N, Oxford Instruments; 英国) 扫描膜表面, 以检测银纳米颗粒的分布。

[0078] 复合膜的结构完整性评估

[0079] 在两种功率模式下, 即弱 (21W/L) 和强 (64W/L) 超声处理 (Crest Ultrasonics, P1100) 下, 进行超声处理测试以评估掺入的银纳米颗粒在膜表面的稳定性。将每个膜片 (19.6cm²) 放在 50mL 离心管中的 30mL 去离子水中, 然后在室温下进行超声处理。收集样品 (30mL), 并在四个时间点更换水: 3 分钟、10 分钟、20 分钟和 30 分钟。在每个时间点, 通过肉眼以及通过 FESEM 检查膜试片的结构完整性。随后, 在适当稀释后, 使用稀硝酸酸化收集的溶液, 并使用电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS, Agilent 7700x) 对银离子浓度进行定量。整个膜片消解后 (在 70% HNO₃ 于 70°C 消解 12h) 后, 使用 ICP-MS 测量 Ag 的总负载量。至少进行两

次重复测量(两个膜片)。

[0080] 膜过滤性能

[0081] 使用搅拌池(Sterlitech, HP4750)在恒压终端过滤模式下评估膜的过滤性能。至少一式三份,使用去离子水和具有尺寸分别为0.1、0.3和0.5 μm 的PS珠的25mg/L溶液进行过滤测试。所有PS珠溶液均存储在4 $^{\circ}\text{C}$ 下,并在制备后24小时内使用。在过滤过程中,将溶液通过氮气罐在室温下于1bar加压。每隔10秒收集一次数据。为了进行截留测试,收集每种渗透液(20mL)。适当稀释后,用动态光散射仪(DLS, Malvern Zetasizer Nano ZS90)和TOC分析仪(TOC-L, Shimadzu, Japan)分析收集的PS珠溶液。观察到的溶质截留系数(截留率)定义为:

$$[0082] \quad R_0 = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (1)$$

[0083] 其中 C_p 是渗透物浓度和 C_b 是本体溶液的浓度。

[0084] 膜表面抗菌活性的评价

[0085] 大肠杆菌(E.coli)MC1061和枯草芽孢杆菌(B.subtilis)168是从香港大学获得的。将细菌保持在-80 $^{\circ}\text{C}$ (Forma 900系列, Thermo Scientific, 美国)的50%v/v LB甘油溶液中,并在实验前在新配制的LB溶液中生长。

[0086] 首先将大肠杆菌或枯草芽孢杆菌接种到LB溶液(20g/L)中,并在37 $^{\circ}\text{C}$ 下于200rpm摇动的培养箱中培养。然后将细菌的过夜培养物(5 μL) 在5mL新配制的LB溶液中稀释,并生长约3小时,直到初始OD₆₀₀达到0.15 \pm 0.09。将所得溶液进一步稀释至约10³个菌落形成单位(CFU/mL)。接着,将200 μL 的稀释溶液铺展到每个LB琼脂平板上。然后将每个膜片(直径:50mm)放置在板上,使活性(改性的)侧与LB-琼脂表面接触。接触24小时后,用镊子小心除去膜片,检查菌落形成情况。

[0087] 膜抗生物污染性能评估

[0088] 在定制设计的滴流池中进行生物膜生长测试以检查膜的抗生物污染性能。在每个实验之前,通过将95%乙醇循环一小时来彻底清洁流池。然后,通过无菌去离子水循环10分钟六次,以将池中的乙醇彻底冲洗掉。将大肠杆菌溶液(40mL, 10⁶CFU/mL)分别真空过滤至无菌对照膜和Ag-21膜上。然后将膜片转移到以16度角倾斜的流池中,活性层朝上。接下来,将无菌的0.5g/L LB溶液以0.25mL/min的流速滴到膜表面上(Leadfluid, BT100S-1, 中国)。温度保持在22 \pm 3 $^{\circ}\text{C}$ 。3天后,收取膜片以用于生物膜表征。

[0089] 从生物污染膜的中央切出片(1cm²),并用3.34 μM SYTO 9、20 μM PI和0.5 μM Con A分别在黑暗中染色30分钟。样品用盐溶液冲洗三遍,以去除松散的污渍,然后使用共聚焦激光扫描显微镜(CLSM, Leica TCS SP8 MP)成像。CLSM配备了HC PL Apo 10x/0.85Corr CSDry物镜。三组激光器(488nm, 552nm和638nm激光器)分别用于激发SYTO 9、PI和ConA。每个样品至少随机采集两个Z堆积层(300 μm \times 300 μm),每层厚度为2.4 μm ,以获得代表性的生物膜图像。使用Imaris软件进行共焦图像分析。确定生物膜的活细胞和死细胞(SYTO 9和PI染色)和胞外聚合物(Con A染色)成分的生物量。通过将活细胞、死细胞和胞外聚合物成分相加来计算总生物量。

[0090] 模拟实际操作下的长期效能评估

[0091] 在模拟的实际操作条件下,采用终端过滤来测量银纳米颗粒的释放。将滤膜(活性

面朝上)放置在滤池中,并通过以47.7LMH的恒定流速驱动去离子水通过滤膜来评估银的释放速率(Leadfluid,BT100S-1,中国),其在膜生物反应器(10-150LMH)中微滤膜的典型操作流速范围内。在特定时间点(即0小时、1小时、2小时、4小时、8小时、1日、2日、4日和7日)收集渗透液样品,并使用ICP-MS测定以确定Ag离子浓度。通过将总释放量除以膜上的总Ag量来计算Ag的释放百分比。此外,在7天实验结束时,在消解膜片后,使用ICP-MS测量膜片上银的负载量。在银释放测试7天后,还对膜片进行了膜表面抗菌实验。两个实验均遵循与先前所述相同的流程。

[0092] 通过电喷雾负载银纳米颗粒

[0093] 根据使用ImageJ的TEM图像的测量结果,银纳米颗粒的尺寸范围为15.9至113.6nm(图4(a))。银纳米颗粒悬浮液的DLS测量显示在136nm处有一个峰(图4(b))。两种结果均与制造商提供的尺寸范围(即~60-150nm)一致。将这些银纳米颗粒分散在具有PVP和PSF的NMP中,以形成电喷雾的前体溶液。添加PVP(即一种高分子分散剂)可更好地分散银纳米颗粒。

[0094] 与其他气溶胶生成方法(例如,雾化)不同,如图3所示,电喷雾通过使用静电力使液体破碎而产生细小液滴330,其包括NMP 331、银纳米颗粒332和PSF 333。最初,稳定的泰勒锥形成在毛细管尖端,然后将其喷射为包括液滴330的喷雾。NMP溶液中电喷雾液滴的初始直径经计算为6.32 μm ,微滴在电场中向下行到膜。溶剂(即NMP)蒸发在行程中发生。

[0095] 当PSF加入前体溶液中,在膜表面323上最终形成了环形(甜甜圈形状)的银纳米颗粒-PSF微珠350(图3(b)和图6)。由于在蒸发过程中产生了额外的流体动力学效应,微珠350的环形形态是球形液滴初始变形的结果。溶剂(即NMP 331)蒸发和溶质(即银纳米颗粒332和PSF 333)扩散同时发生在蒸发的气雾滴340上/中。当溶剂蒸发的速度快于聚合物(即PSF 333)扩散到收缩液滴中心的速度时,从液滴表面去除溶剂会使聚合物在表面附近的浓度增加。随着越来越多的溶剂蒸发,所述浓度增加直到固体聚合物的薄壳形成液滴表面上。壳变厚直到形成大的中空双凹面微珠350(图3(b))。微珠的外径为约3 μm 。通过ImageJ分析,微珠具有大约2.0 μm 的内径和大约0.7 μm 的外径与约40-80nm的纳米孔(图3(b))。纳米孔的形成是由于溶剂的快速蒸发导致相分离。通过亚稳相分解形成富含聚合物的相和富含溶剂的相以发生相分离。富含聚合物的相形成了壳351(即包括PSF基体的壳),而富含溶剂的相蒸发后形成纳米孔。除了纳米孔,在环形表面还发现了一些银纳米颗粒,但更多的银纳米颗粒被包裹在微珠中(图3(b)),这是由于银纳米颗粒相对于PSF分子的低扩散速率。

[0096] 根据计算,在理想条件下仅包含NMP的液滴在电喷雾过程中不会完全蒸发。此外,由于非挥发性PSF和银纳米颗粒的存在以及NMP和PSF之间可能的化学相互作用,NMP的蒸气压趋于降低,这减慢了液滴的蒸发。在液滴的沉积过程中,PSF的析出可进一步抑制蒸发。图5证明了膜表面上存在残留的NMP。将新合成的Ag-7膜在热板上(70°C)的两个载玻片之间压制10分钟。随后通过FESEM检查膜试样(图5),其显示PES膜和PSF珠粒完全融合。PSF和PES属于包含芳基-SO₂-芳基亚基的同一聚合物家族。由于NMP是PSF和PES的极好溶剂,残留的NMP(保留在纳米孔中)导致了膜表面的重整,在此过程中发生了聚合物的熔融键合(即,两种聚合物(322、333)的聚合物链在溶剂中扩散并穿过整个界面360并互相融合交联)(图3b))。在升高的温度和压力下,这种现象加剧导致完全融合。就此微珠被整合到膜表面上,而不是通过物理相互作用简单地附着。这种结构上的整合可以提高Ag-PSF微珠的稳定性,其在超声

处理下的稳定性测试中得到了证实。

[0097] 复合膜的表征

[0098] 表1示出对照膜、Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜干质量、厚度和估计的总体孔隙率。

[0099] 表1

	膜	膜干质量 (mg)	厚度 (微米)	空隙率
	对照	72.8 ± 0.5	143.2 ± 4.1	0.77 ± 0.01
[0100]	Ag-7	73.2 ± 0.8	144.0 ± 3.3	0.76 ± 0.01
	Ag-14	73.7 ± 1.0	144.4 ± 5.1	0.75 ± 0.01
	Ag-21	74.6 ± 0.6	146.3 ± 5.7	0.74 ± 0.01

[0101] 图6(a-d)的插图示出对照膜和银纳米颗粒改性膜的照片。通过电喷雾负载银纳米颗粒后,原始白色的对照膜变为灰黄色。较长的沉积时间导致膜表面颜色变深,表明银的负载量更高。此外,均匀的颜色表明银纳米颗粒在膜上的均匀负载(图6(a-d)的插图)。

[0102] 图6(a-d)和6(e-h)分别显示了对照膜和银纳米颗粒改性膜的俯视和横截面的FESEM图像。对照PES膜具有多孔表面和亚层(图6(a)和6(e))。通过电喷雾沉积7分钟后,在膜表面掺入环形的Ag-PSF微珠(图6(b)和6(f))。然而,由于量有限,表面未完全铺满微珠。较长的沉积时间(即14和21分钟)用于增加银纳米颗粒的数量。对于Ag-14膜,其表面大部分覆盖有微珠(图6(c)),这导致一个薄(约 $1\mu\text{m}$)和非连续PSF层(图6(g))。当沉积时间增加到21分钟时,微珠发生部分重叠,导致表层厚度和膜干质量增加(表1)。膜厚度的增加显示出与沉积时间呈非线性关系,因为最后7分钟(即从14分钟到21分钟)膜厚度增加了约 $1.9\mu\text{m}$ (原始厚度的1.32%),而前一时期为 $0.4\text{--}0.8\mu\text{m}$ (原始厚度的0.28%–0.56%)(表1)。银纳米颗粒在膜表面的分布通过Ag元素的EDX成像(图6(i-1))表示。显然,更长的沉积时间会增加银纳米颗粒的量(更多点表示),这与FESEM表征和表面颜色变化是一致的(图6(e-h))。对于每7分钟的沉积,平均质量增量约为 $\sim 0.47\text{mg}$ (原始质量的0.65%, $24.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$),其为估计负载量的81%(即 0.58mg)。测得的对照膜的总孔隙率为 0.77 ± 0.01 (表1)。随着沉积时间的增加,银纳米颗粒改性膜的孔隙率降低(表1),这表明与PES载体(对照膜)相比,不连续的PSF层具有更高的堆积密度。此外,FTIR光谱支持膜表面存在PVP,这是PVP(以及PSF和银纳米颗粒)成功负载的指标(图7)。

[0103] 复合膜的结构完整性评价

[0104] Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜的银负载量经测定分别为 2.36 ± 0.22 、 6.51 ± 1.93 和 $14.47 \pm 1.16\mu\text{g cm}^{-2}$ (图8(a))。Ag-14和Ag-21膜的Ag载量大于通过原位形成方法获得的量($<5\mu\text{g cm}^{-2}$),并且可与通过共价键合获得的量(约 $15\mu\text{g cm}^{-2}$)相媲美。通过调整前体溶液中的银纳米颗粒的量(当前为NMP质量的1.2wt.%)和/或进一步增加沉积时间,可以容易地增加负载的Ag量,因为本方法不受锚固点数量的限制。银纳米颗粒的估计喷涂量为每分钟 $0.71\mu\text{g cm}^{-2}$,本方法的负载效率(实际Ag负载量与估计的Ag负载量之比)为47.3–96.7%,远高于使用喷涂的2%。这是合理的,因为电喷雾会产生高压电场,从而导致这些粒子的定向迁移路线,从而提高材料的负载效率。

[0105] 图8(b)和8(c)分别显示了弱和强超声处理后膜上银纳米颗粒的残留比率。随着超

声时间的延长和超声功率的增加,剩余的Ag量减少。以Ag-21膜为例,经过30分钟的弱超声处理后,银纳米颗粒的残留率从100%下降到97.8%,而经过30分钟的强超声处理后,其残留率从100%下降至66.9%。与Ag-21膜相比,Ag-14膜的银纳米颗粒的剩余比率较低(在弱和强超声处理30分钟后分别为96.7%和62.4%)。对于Ag-7膜,在相同条件下仍保留94.9%和69.9%的负载银。另外,在相同的超声处理条件下,银的损失(绝对量)随着高的Ag负载量而增加。

[0106] 图8(d-i)揭示了超声处理后这些膜的损伤程度。弱超声处理30分钟后,所有银纳米颗粒改性膜的颜色均未发生明显变化,并且通过目视检查膜片未发现损坏。从FESEM影像中,膜的不连续PSF层几乎完整(图8(d-f))。这与剩余的Ag比率(>94%,图8(b))一致。但是,经过30分钟的强超声处理(功率密度为64W/L),发现Ag-7膜破裂并带有小孔(在图8(g)插图的圆圈中表示)。即使在这种条件下,膜上的剩余Ag比率仍为69.9%,而Ag-14膜和Ag-21膜分别为62.4%和66.9%。还可以观察到对于Ag-14膜和Ag-21膜,其颜色由于某些(顶部)微珠的丢失而发生了变化(图8(h)和8(i)的插图)。在FESEM下可以清楚地观察到剩余的微珠(图8(h)和8(i))。

[0107] 以上结果支持PSF微珠(包裹了银纳米颗粒)与膜表面的整合。与仅物理沉积不同,在负载后Ag-PSF微珠孔中残留的NMP溶解了PES膜表面的接触区域,并使两种聚合物(PSF和PES)融合在一起,导致膜表面重整,其显著地稳定了Ag-PSF微珠。

[0108] 膜过滤性能

[0109] 对照膜和银纳米颗粒改性膜的纯水通量被示于图9。在纯水通量和电喷雾沉积时间之间观察到反比关系。纯水通量从对照膜的 6517.8 ± 367.2 LMHB降低到Ag-21膜的 3346.8 ± 362.3 LMHB。尽管是多孔的,但在膜表面上添加Ag-PSF微珠仍会增加阻力,并降低水流的有效孔面积。

[0110] 对于截留,所有的膜都能够完全截留大肠杆菌、0.3和0.5 μm 大小的PS珠(图10和11),因为细菌细胞($\sim 2\mu\text{m}$)和PS珠(0.3和0.5 μm)都大于膜孔径($\sim 0.22\mu\text{m}$)。另一方面,如TOC和DLS测量所示,膜无论进行修饰与否,对于0.1 μm 尺寸的PS珠几乎没有保留,尽管在FESEM成像下发现少量的珠截留在膜表面(图11)。截留试验表明,Ag-PSF微珠的存在降低了渗透率,但并未显著改变所选溶质的选择性。

[0111] 膜的抗菌性能

[0112] 如图12所示,评估了复合膜对革兰氏阴性菌(大肠杆菌)和革兰氏阳性菌(枯草芽孢杆菌)的表面抗菌性能。革兰氏阴性菌具有薄的、双层的和波状的细菌细胞壁。革兰氏阳性细菌具有厚的、单层的和光滑的细胞壁。根据图12,对照PES膜对枯草芽孢杆菌或大肠杆菌的生长没有明显的抑制作用,但所有的银纳米颗粒修饰膜有杀菌性能。在Ag-7膜上形成了一些大肠杆菌或枯草芽孢杆菌菌落(图12(b)和12(f)中的圆圈表示),而在Ag-14和Ag-21样品中未观察到此类菌落(图12(c)、12(d)、12(g)和12(h))。在FESEM下大肠杆菌细胞的存在或消失也证实了这种差异(图13)。

[0113] 对于银纳米颗粒改性膜,因为大多数银纳米颗粒被包裹在微珠内部,所以银纳米颗粒的抗菌活性主要归因于从银纳米颗粒中释放的Ag离子。释放的Ag离子可与酶或DNA的二硫键或硫醇基相互作用从而破坏代谢过程,生成ROS(活性氧)或中断DNA的复制。对于Ag-7膜,细菌的生长很可能是因为Ag-7膜没有完全被Ag-PSF微珠覆盖,因此为细菌的生长提供

了一些空间。银纳米颗粒改性的膜表现出很强的抗菌活性,这可增强抗生物污染性能。

[0114] 增强的抗生物污染性能

[0115] CLSM用于分析对照膜和Ag-21膜上已形成的生物膜(图12(i-k))。3D图像显示了两个生物膜之间的重要结构差异(图12(i)和12(j))。Ag-21膜上的生物膜总厚度为 $31\mu\text{m}$,比对照膜上的生物膜($46\mu\text{m}$)薄。此外,在与银纳米颗粒修饰的膜表面接触的生物膜的底部观察到死细胞层(在PI染色之后)。此外,相对于对照膜,在Ag-21膜上发现较少的活细胞和胞外聚合物。图12(k)显示生物膜中活细胞、死细胞和胞外聚合物的定量生物体积。先前关于原位形成银纳米颗粒的膜的研究表明,活细胞、死细胞和胞外聚合物的生物量分别减少了73%、38%和25%。具有交联G0-Ag纳米片的复合膜显示活细胞和胞外聚合物的生物量分别减少了41.0%和60.3%,死细胞的生物量增加了144.6%。Ag-21膜也显示出显著的生物污垢抑制。Ag-21膜上的总生物量为 $0.85\mu\text{m}^3\mu\text{m}^{-2}$,而对照膜上的总生物量为 $1.82\mu\text{m}^3\mu\text{m}^{-2}$,其减少了78.4%。活细胞和胞外聚合物的生物量分别减少了72.7%和82.7%;而Ag-21膜上的死细胞量比对照膜上多77.1%。负载的银纳米颗粒在很大程度上抑制了活细菌的增殖,从而抑制了它们的胞外聚合物释放,导致对总体生物膜形成的显著抑制。

[0116] 银释放率和长期效力

[0117] 复合膜的释放和长期效力对于实际应用很重要。图14显示在模拟的实际操作条件下,在前8小时内银纳米颗粒改性膜中的Ag离子释放。在最初的15分钟内,银浓度最高(即对于Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜的银浓度分别为 81.2 ± 27.1 、 313.8 ± 156.0 和 $725.1\pm 52.9\mu\text{g/L}$),然后在接下的2小时内,浓度急剧下降,分别为 2.8 ± 0.4 、 31.1 ± 28.9 、 $61.5\pm 8.3\mu\text{g/L}$ (图14(a))。8小时后,所有渗透液中的银浓度稳定在 $1\mu\text{g/L}$ 以下(图14(a)),这超出了ICP-MS的检测极限。从Ag-14膜和Ag-21膜释放的初始银浓度分别是饮用水中最大容许银浓度(即 $100\mu\text{g/L}$)的约3倍和7倍。但是,在2小时后,所有银的浓度均低于标准限值。图14(b)显示了累积银释放量和相应剩余比率。显然,更长的操作时间会损失更多的银。此外,载银量越高,释放出的银越多,同时的剩余比率也越低。8小时后,根据质量平衡计算,Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜的剩余比率分别从100%降至90.2%、86.0%和83.2%。操作7天后,对于Ag-7膜、Ag-14膜和Ag-21膜,由ICP-MS的测量的剩余的银分别为 1.8 ± 0.2 (76.2%)、 5.1 ± 1.9 (78.3%)和 9.0 ± 0.1 (62.5%) $\mu\text{g cm}^{-2}$ 。在银释放测试7天后,对使用过的银纳米颗粒修饰膜进行了膜表面抗菌实验(图15)。与新制备的银纳米颗粒修饰的膜相比,在银纳米颗粒修饰的膜和LB培养基之间的接触表面上生长有更多的大肠杆菌菌落(图12)。由于残留的银量减少,而且深埋的银纳米颗粒的释放速率可能会降低,银纳米颗粒改性膜的抗菌性能会下降。根据恒定的银释放速率的假设进行粗略估计,这种增强的防污活性也可会持续数月。

[0118] 环境应用

[0119] 纳米水处理的一个挑战是以可扩展的方式将功能性纳米材料整合到当前的水处理方案中。本文中膜表面修饰方法不依赖复杂的分子反应(即锚定位点),具有高的材料负载效率(高达>95%),实现快速表面修饰(在几分钟内)并且可以使用多喷头电喷雾系统以提高可扩展性。这种新方法通过聚合物的熔融键合形成了一种新的膜表面复合结构。稳定的Ag-PSF微珠降低了膜的透水性,保持了对大肠杆菌和聚苯乙烯珠的截留,并增强了膜的长期抗菌和抗污染性能。

[0120] 本方法能创建具有多功能和/或更好的分离性能的膜表面结构。例如,可以并入一

种或多种功能纳米材料(即,通过在前体溶液中添加相关的功能纳米材料),包括金属类抗生物剂(例如Cu),基于接触的抗菌功能的碳基纳米材料(例如碳纳米管,氧化石墨烯),用于催化还原反应等的钯(Pd)纳米颗粒等。此外,可通过调节电喷雾参数来获得不同形态的微珠以减少其对膜分离性能的影响(例如,尺寸、形状)。该方法还可以扩展到其他聚合物膜类型(例如,超滤和纳滤)和构造(例如,中空纤维膜)。

[0121] 虽然本发明是通过具体实施例进行说明的,本领域技术人员应当明白,在不脱离本发明的范围的情况下,还可以对本发明进行各种变化及同等替代。另外,针对特定情形或材料,可以对本发明做各种修改,而不脱离本发明的范围。因此,本发明不局限于所公开的具体实施例,而应当包括落入本发明权利要求范围内的全部实施方式。

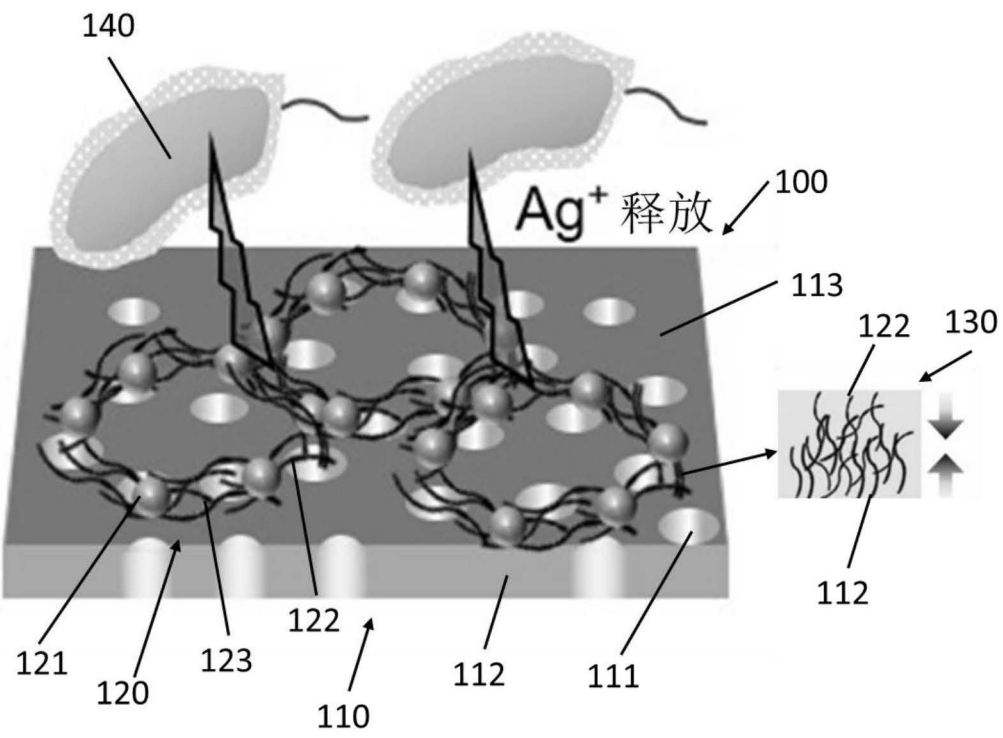


图1

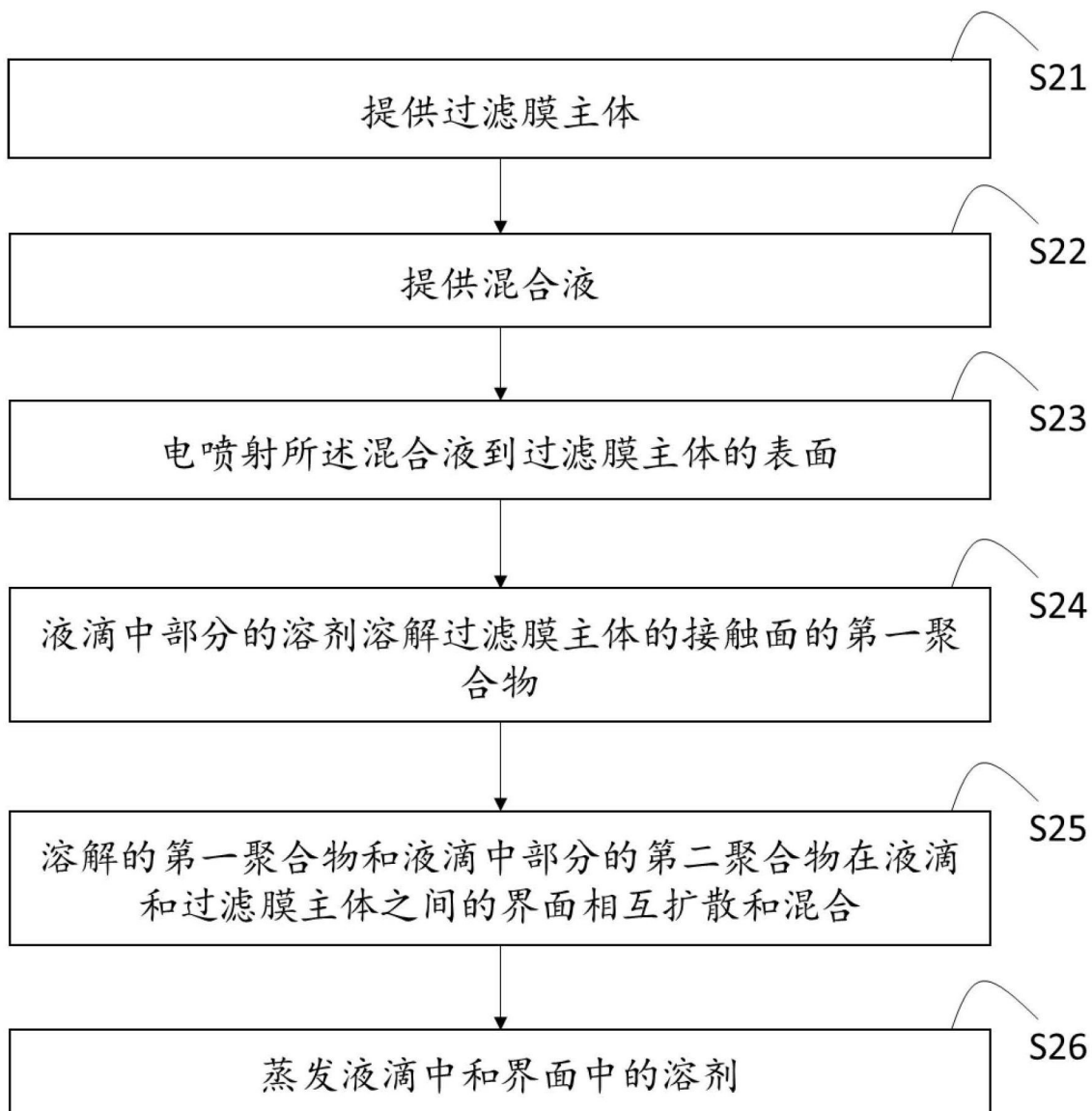


图2

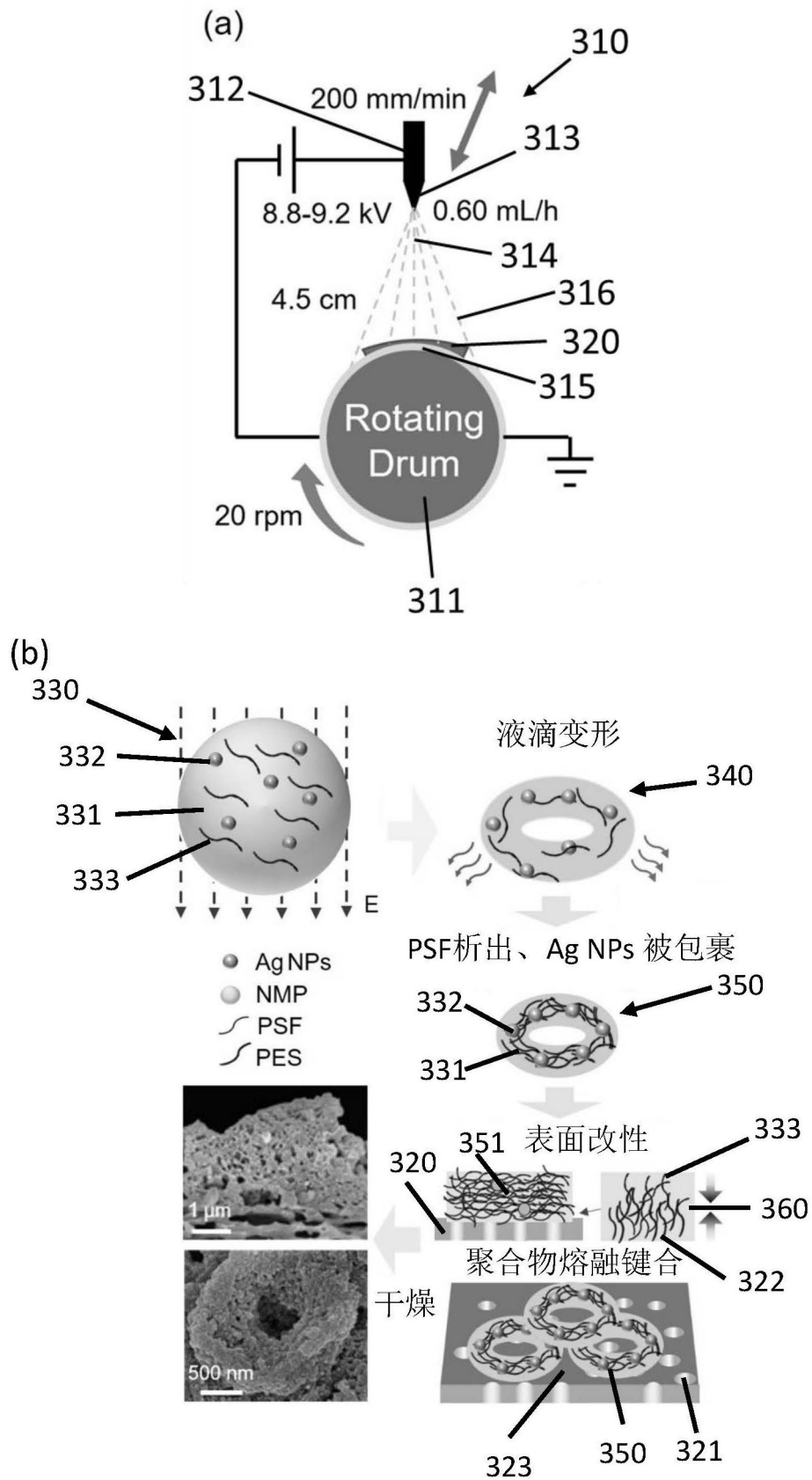


图3

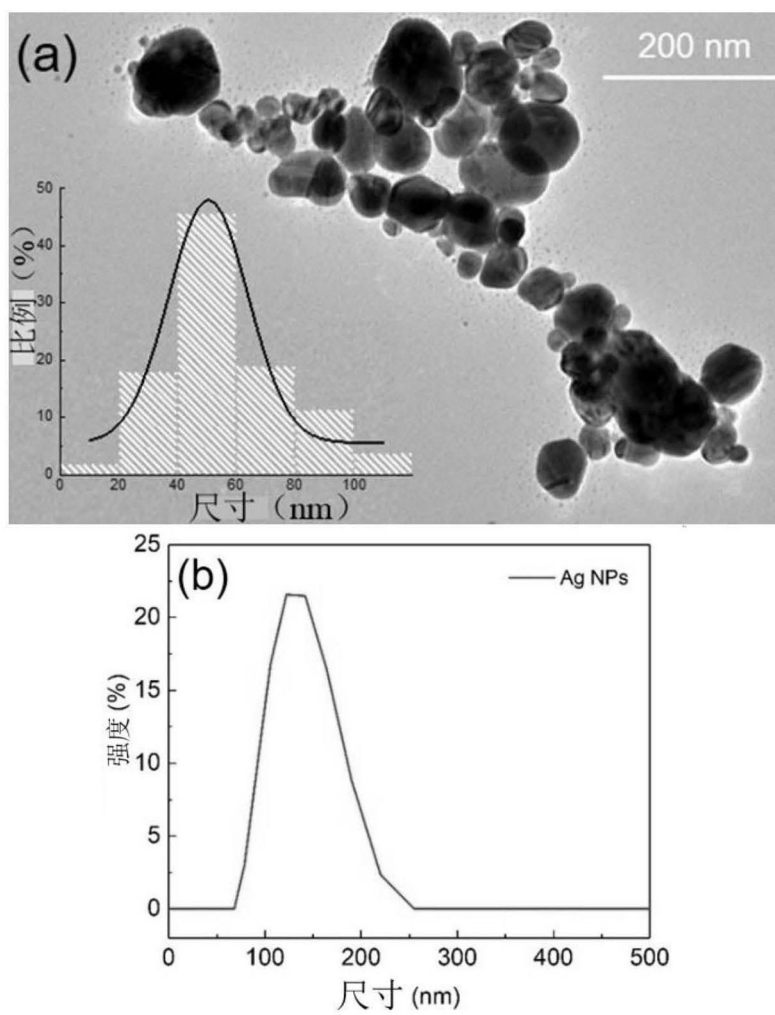


图4

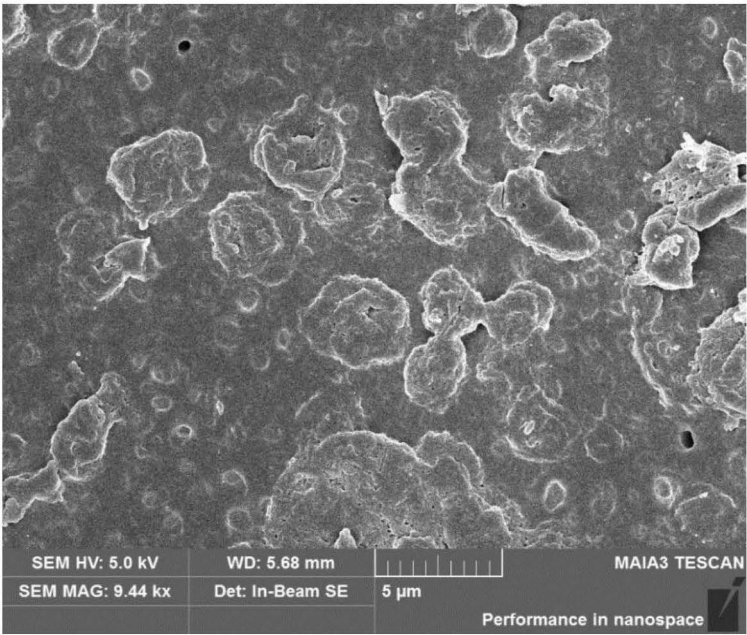


图5

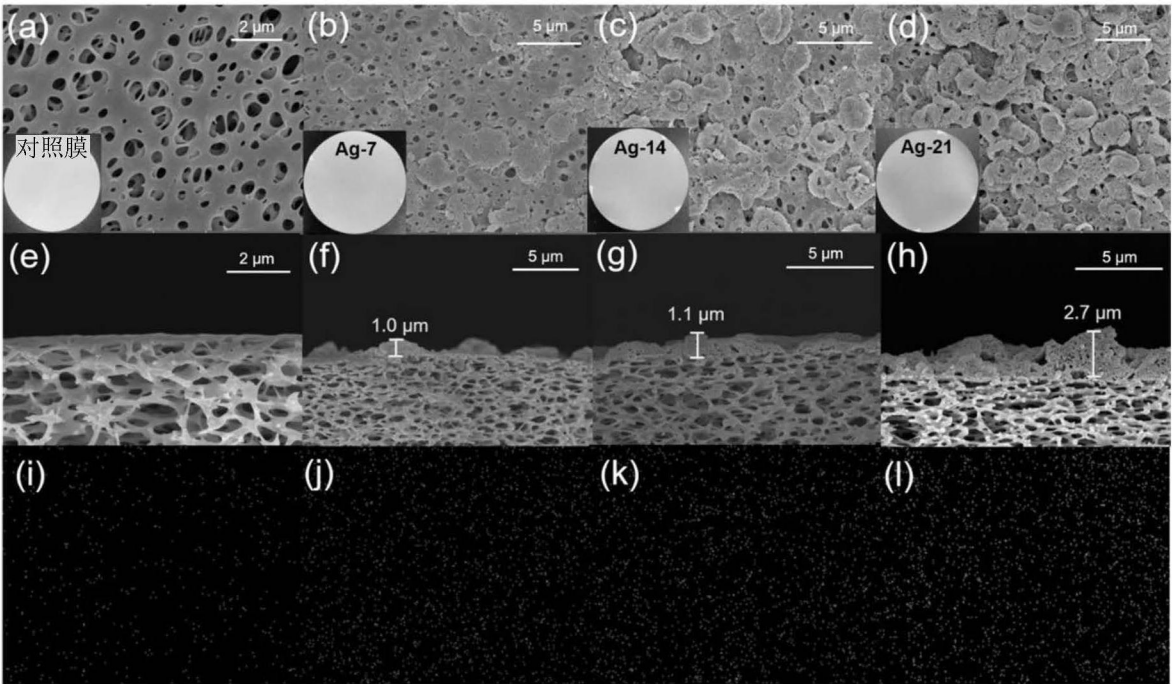


图6

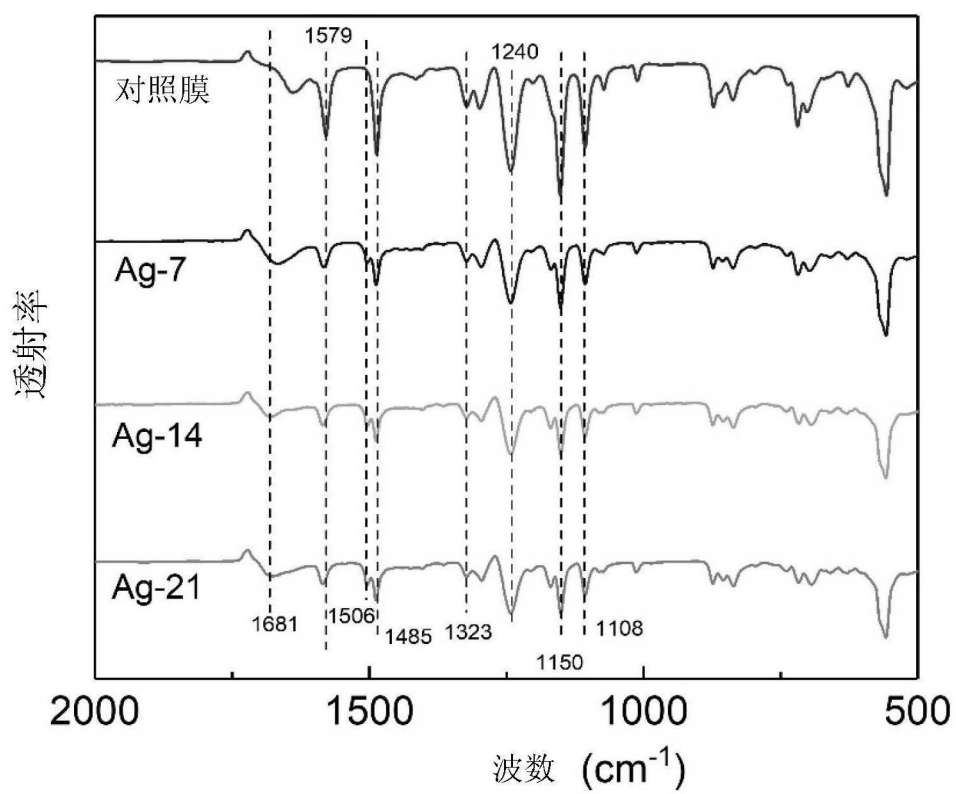


图7

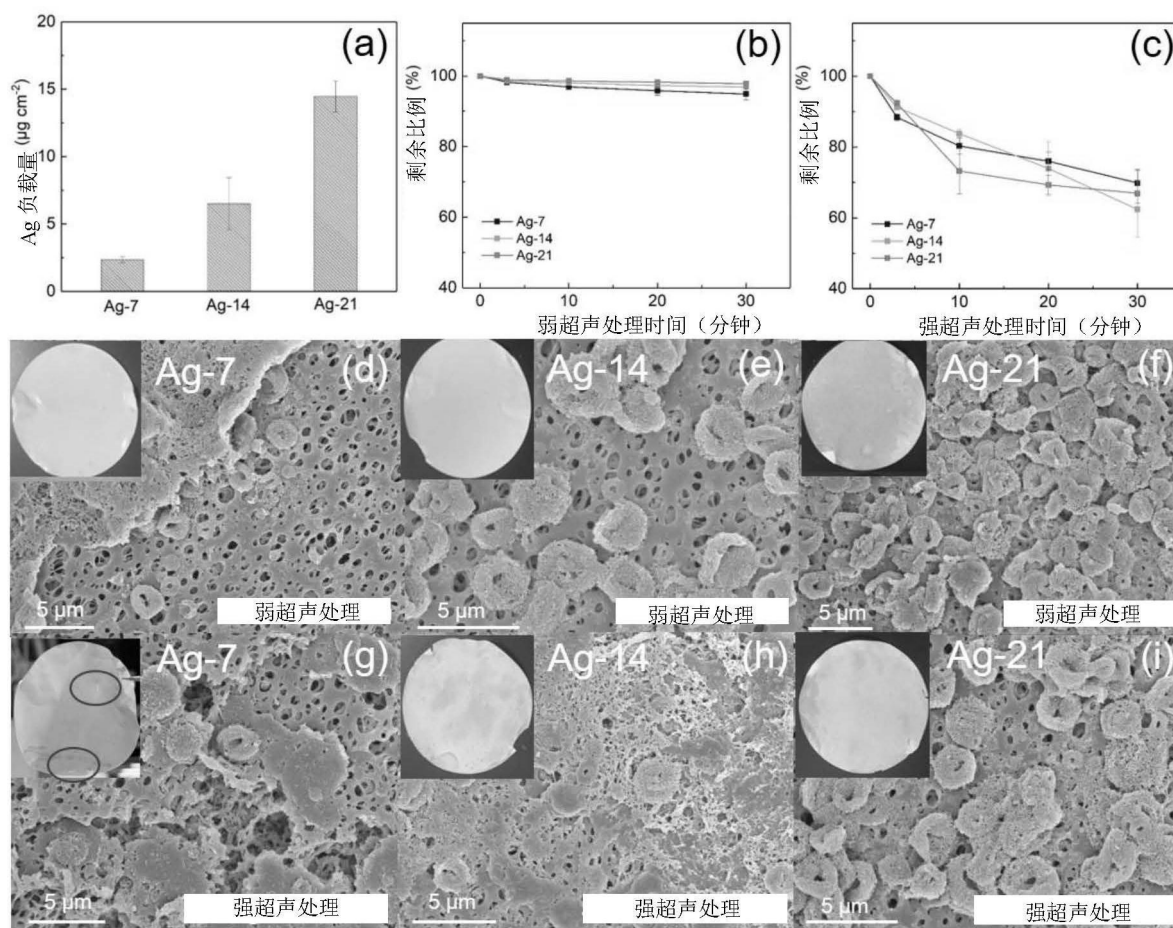


图8

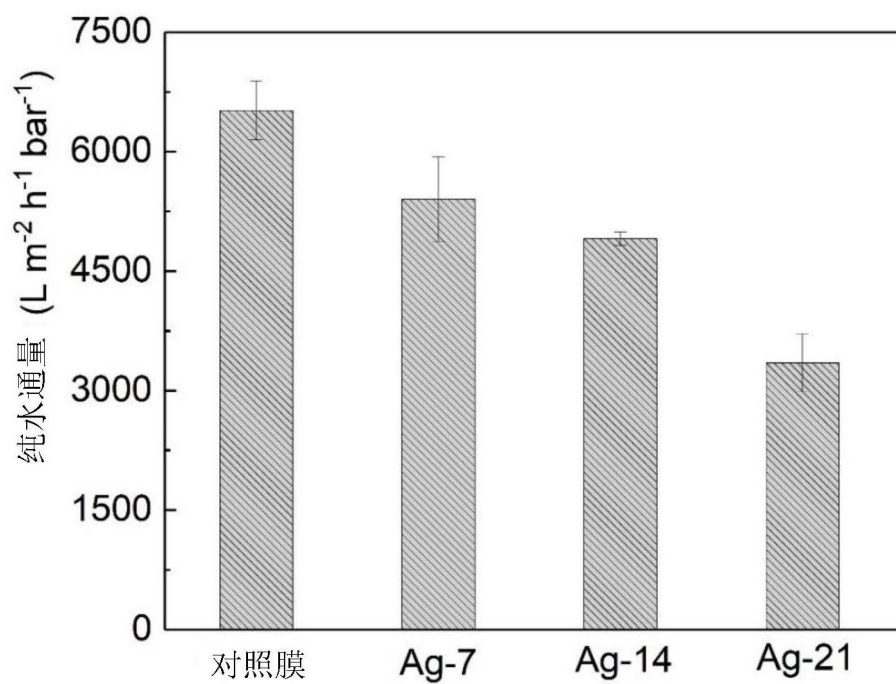


图9

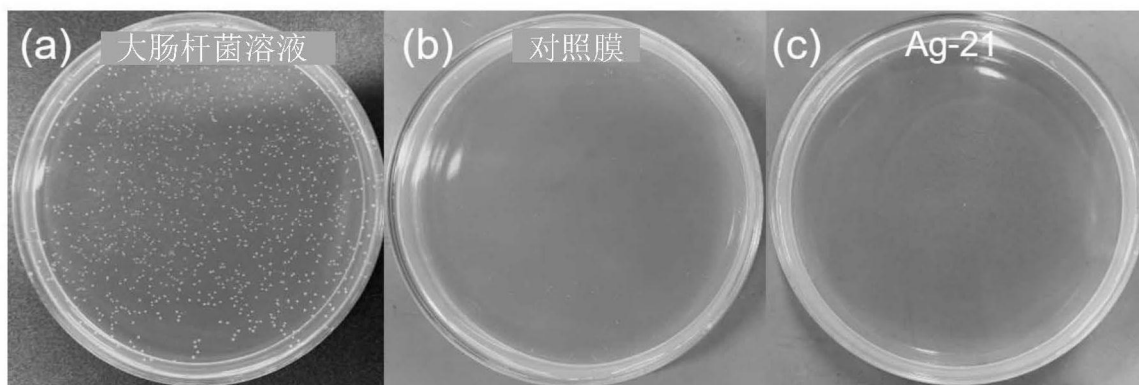


图10

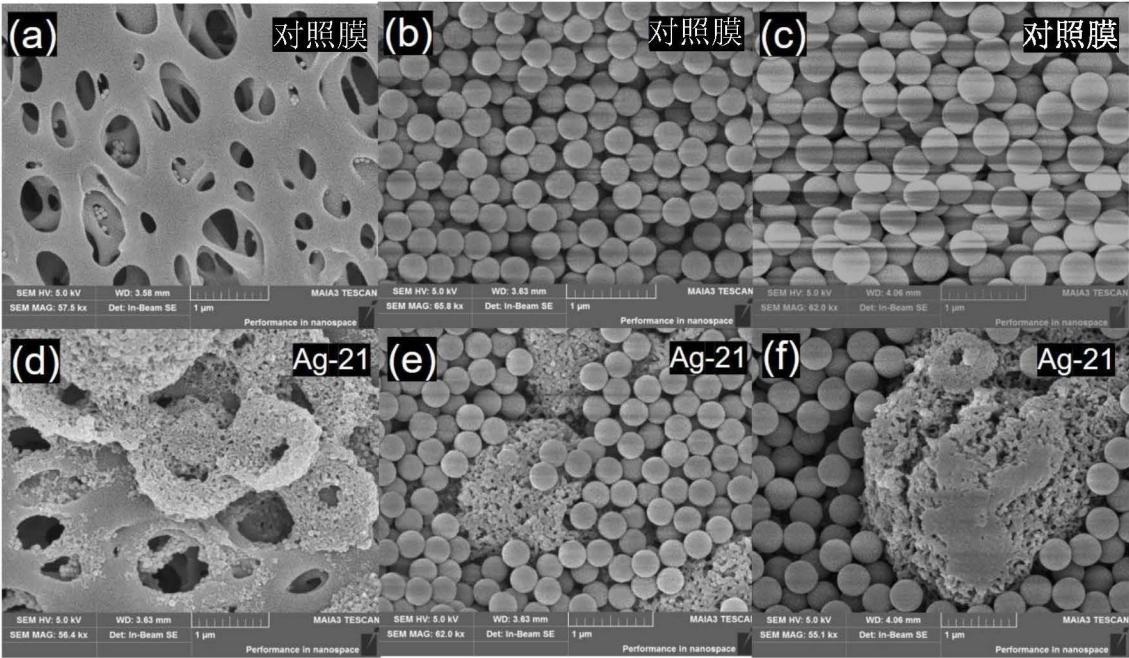


图11

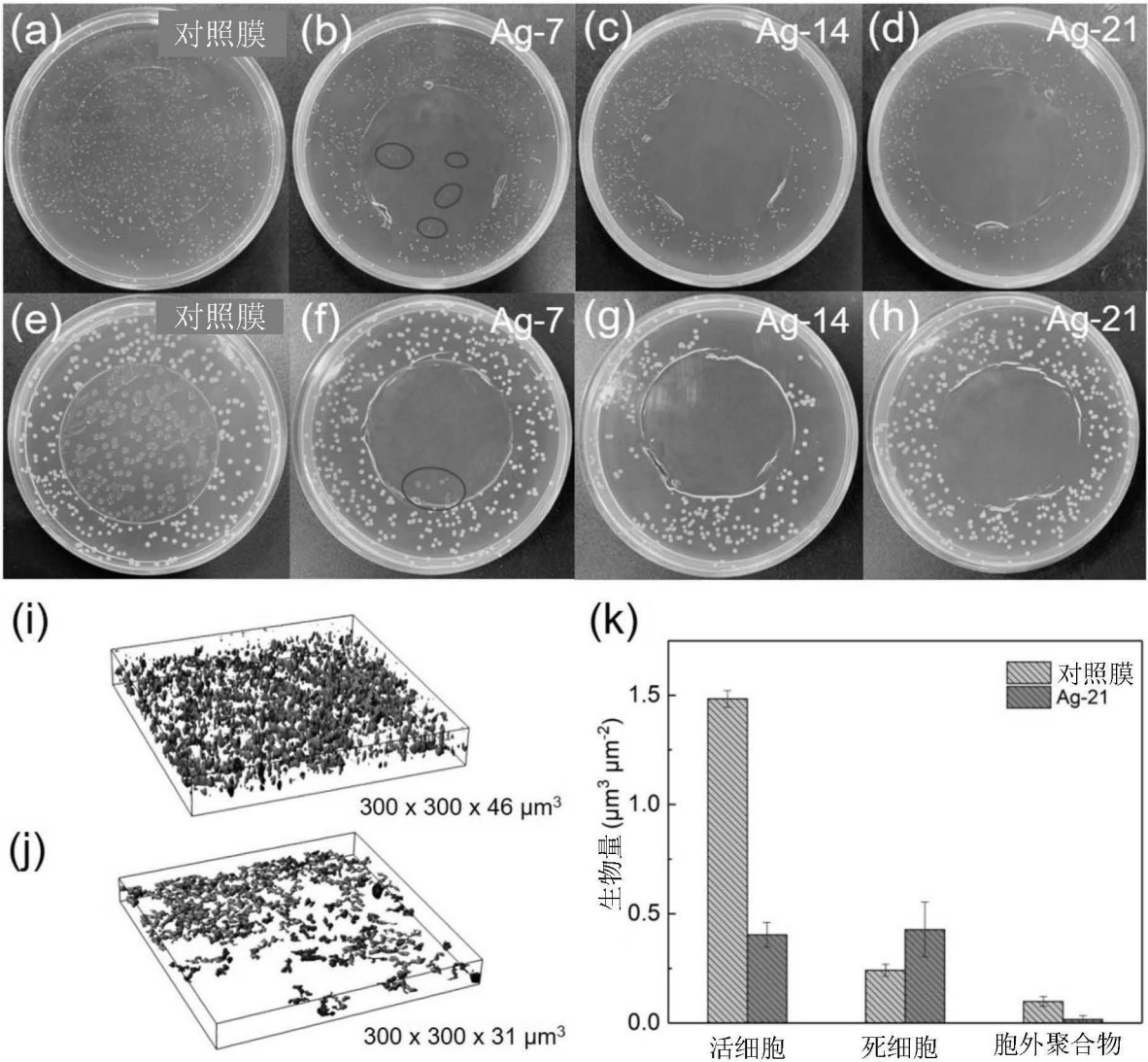


图12

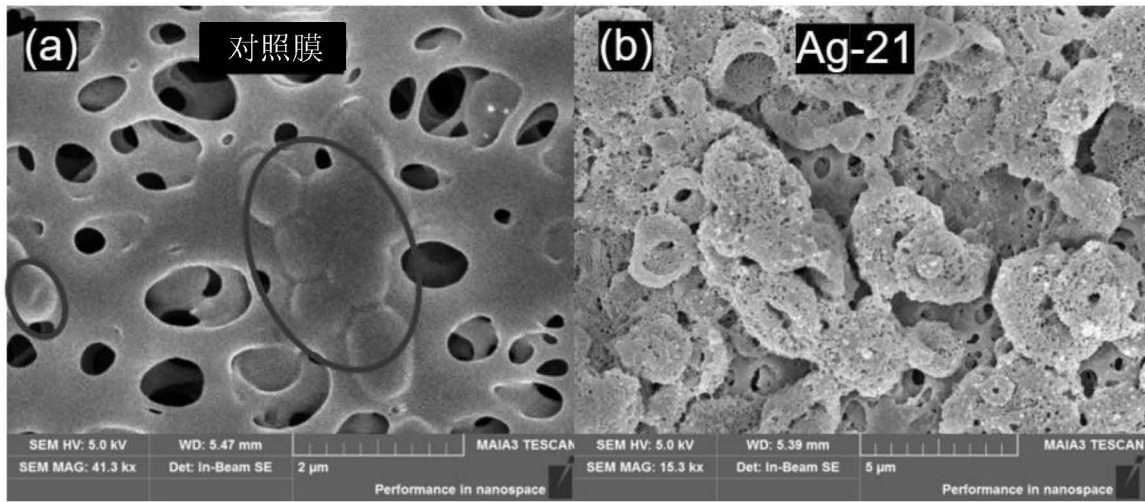


图13

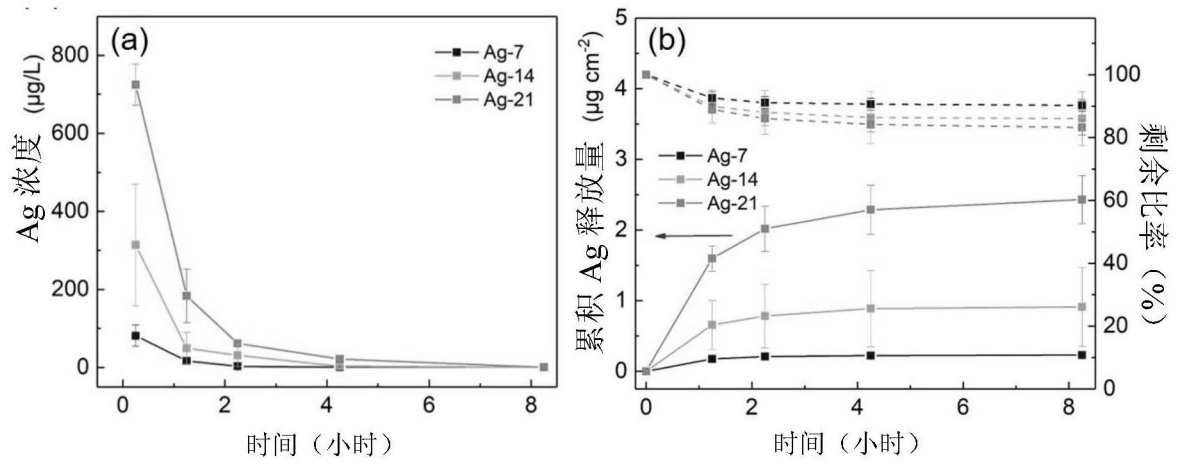


图14

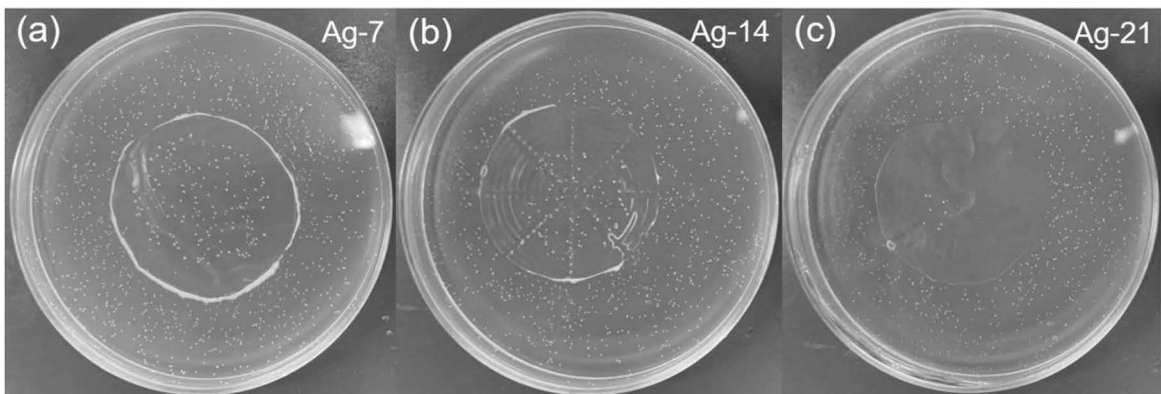


图15