(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105200663 B
(45)授权公告日 2018.01.23

(21)申请号 201510737628.4

(22)申请日 2015.11.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105200663 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 上海洁晟环保科技有限公司
地址 201210 上海市浦东新区张江高科技园区海科路100号9B2F

(72)发明人 张秀芳 赵炯心 朱志高 柴明飞

(74)专利代理机构 上海浦东良风专利代理有限责任公司 31113
代理人 陈志良

(51)Int.Cl.
D04H 1/4382(2012.01)
D04H 1/728(2012.01)
D06B 21/00(2006.01)
D06B 9/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 103882704 A,2014.06.25,
CN 103882704 A,2014.06.25,
CN 103441281 A,2013.12.11,
CN 101575781 A,2009.11.11,
JP S605567 B2,1985.02.12,
CN 104947321 A,2015.09.30,

审查员 黄真

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

抗菌纳米纤维膜的制备方法

(57)摘要

本发明为一种抗菌纳米纤维膜的制备方法，包括纳米纤维膜的制备、杀菌剂溶液的制备及杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜，其特征在于：所述抗菌纳米纤维膜是将纳米纤维膜浸泡在不同浓度的杀菌剂溶液中制得，所述的纳米纤维膜在有机单体或有机单体和无机杀菌剂溶液中通过聚合反应成膜，或在高分子溶液或高分子和无机混合溶液的杀菌剂溶液中直接浸泡成膜，所述的制备方法包括以下步骤：步骤(1)制备杀菌剂溶液；步骤(2)配制聚合物静电纺丝溶液及制备纳米纤维膜；步骤(3)杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜，得到的核壳结构的多级孔纳米纤维交联结构薄膜为抗菌纳米纤维膜成品。

CN 105200663 B

1.一种抗菌纳米纤维膜的制备方法，包括纳米纤维膜的制备、杀菌剂溶液的制备及杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜，其特征在于：所述抗菌纳米纤维膜是将纳米纤维膜浸泡在不同浓度的杀菌剂溶液中制得，所述的纳米纤维膜在有机单体或有机单体和无机杀菌剂溶液中通过聚合反应成抗菌纳米纤维膜，或在高分子溶液或高分子和无机混合溶液的杀菌剂溶液中直接浸泡成抗菌纳米纤维膜，所述的制备方法包括以下步骤：

A、步骤(1)制备杀菌剂溶液：

(a)将0.1～20重量份的杀菌剂粉末或杀菌剂溶液溶解或分散在水中，温度控制在20～50℃，搅拌1～3小时；

(b)在20～50℃水浴温度条件下，加入抗菌纳米颗粒或者盐溶液，然后采用超声波震荡或磁力搅拌子搅拌10～60分钟；

B、步骤(2)配制聚合物静电纺丝溶液及制备纳米纤维膜：

(a)将聚合物或以聚合物为模板的无机盐与聚合物混合溶液在磁力搅拌子的作用下溶解在溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚合物纺丝液；

(b)配置好的聚合物纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30cm，纺丝速度0.1～5ml/h，得到纳米纤维膜，然后将其置于真空烘箱中，在温度为50～100℃下，时间为2～12小时，去除残留的有机溶剂；

C、步骤(3)杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜：将步骤(2)中制备的纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的杀菌剂溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌1分钟到24小时，静置10～30秒后放置于烘箱，烘干温度为50～100℃，时间为120～600分钟，得到的核壳结构的多级孔纳米纤维交联结构薄膜为抗菌纳米纤维膜成品；

所述步骤(2)制备纳米纤维膜中的以聚合物为模板是采用以水溶性聚合物为模板的无机盐溶液来制备无机纳米纤维材料；

采用水溶性聚合物制得的纳米纤维膜首先通过戊二醛处理或高温进行交联反应，在处理后成为非水溶性的纳米纤维膜。

2.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述的水溶性聚合物包括以水为溶剂的高分子聚合物，所述的高分子聚合物包括聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺或聚丙烯酰胺中的一种或几种的混合物，所述制备的无机纳米纤维材料包括二氧化硅、氧化锆、氧化铝或氧化钛。

3.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述步骤(2)中的制备纳米纤维膜还包括以溶剂型聚合物、环境友好型聚合物、天然高分子聚合物制备纳米纤维材料及以高分子为模板的无机盐溶液制备无机纳米纤维材料，所述的溶剂型聚合物包括溶剂型聚醚酰亚胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚砜、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯或聚偏二氟乙烯中的一种或几种的混合物，所述的环境友好型聚合物包括以乙醇或水为溶剂的高分子聚合物，所述的高分子聚合物包括聚乙烯醇，聚环氧乙烷，聚丙烯酸，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯亚胺，聚丙烯酰胺，聚乳酸中的一种或几种的混合物，所述的天然高分子聚合物包括纤维素，醋酸纤维素，乙基纤维素，甲壳素中的一种或几种的混合物，所述的以高分子为模板的无机盐溶液是以聚乙烯醇为模板的无机盐溶液。

4.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述步骤(2)中

的溶剂为水、四氢呋喃、三氟乙酸、三氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺的一种或几种的任意比例的混合物。

5.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述将纳米纤维膜直接浸泡在有机溶液中成膜或将纳米颗粒均匀分散在有机混合溶液中成复合杂化膜，其中所述的纳米颗粒直径在5～200纳米，所述的纳米颗粒为金属银、铜、锌、氧化铜和氧化锌中的一种或几种，或二氧化钛、电气石和勃姆石中的一种或几种。

6.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述与纳米纤维膜进行聚合反应成抗菌纳米纤维膜中的有机单体包括以水为溶剂的多巴胺，在水浴为三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液中进行聚合反应成膜，所述的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液为5～50 mM，pH值为8.0～9.0；所述将纳米纤维膜直接浸泡成膜的高分子溶液包括以水和乙醇为溶剂的有机硅季铵盐、以醋酸为溶剂的甲壳素中的一种或两种。

7.根据权利要求 1或5 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：将所述纳米颗粒均匀分散在多巴胺溶液或有机硅季铵盐的醇溶液或水溶液及甲壳素醋酸溶液中的一种或多种溶液中，然后将纳米纤维膜浸泡在无机混合溶液中，所述无机混合溶液的浓度为0.1～10wt%，反应时间控制在120～600分钟，在浸泡成膜后将纳米纤维膜置于真空烘箱中烘干，其温度在50～100℃。

8.根据权利要求 5 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：将所述无机混合溶液中的颗粒经过超声波震荡分散10分钟到1小时，分散后无机混合溶液的质量分数为进行交联反应制膜的水溶性高分子聚合物溶液的0.1～10wt%。

9.根据权利要求 1 所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：所述的步骤(3)制得的抗菌纳米纤维膜的克重为1～100 g/m^2，纤维直径在0.05～10微米之间。

10.根据权利要求 1所述的抗菌纳米纤维膜的制备方法，其特征在于：采用交联反应制得的非水溶性纳米纤维膜的力学性能大大提高，其强度在10～30MPa。

抗菌纳米纤维膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纤维膜的制备方法，特别是公开一种抗菌纳米纤维膜的制备方法，应用在医学，空气过滤，水处理等需要具备抗菌功能的领域。

背景技术

[0002] 21世纪的今天，科学技术的发展给人类的生存与发展做出了卓越的贡献，但是人类忽略了科技发展与环境问题的协同作用。自然界的生态环境遭受严重的破坏，人类的健康受到极大的威胁。2003年的非典，后期的各种禽流感以及细菌病毒肆意恒生使人类面临着前所未有的灾难。因此人们开始在吃喝住行、抗菌纺织品等方面上对抗菌具有极高的要求。

[0003] 传统的纳米纤维膜由于其纤维直径小，孔径小，孔隙率高，比表面积大等特点，使其在空气过滤，水处理，催化，医药等领域具有广泛的应用。但是，通过在纺丝液中添加各种小分子纳米颗粒不仅仅增加了纺丝工艺的难度，同时也大大降低了功能材料的活性点，其成本大大增加。传统的纳米纤维膜通过其表面修饰的多孔纳米纤维使其成形成壳核结构薄膜，且同时可以固定一些其它的纳米颗粒，金属颗粒如金属银，铜，锌，金属盐溶液如硝酸银，硝酸铜，硝酸锌，金属氧化物如氧化铜，氧化锌，氧化铁，氧化锆等，无机纳米颗粒如二氧化钛，电气石，勃姆石等其中的一种或多种，纳米纤维膜具有抗菌效果的同时固定了纳米颗粒，增加了其表面积和与细菌接触的范围，且具有不易脱落的特点，从而加强了抗菌效果。纳米纤维膜不仅具有优异的抗菌性能，还具有耐酸、耐水洗、无毒等特点，因此，制备有机无机杂化纳米抗菌剂对功能纳米纤维膜的修饰具有重大的实用意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了增强现有的纳米纤维膜的抗菌性能，克服其纳米纤维力学性能差、不耐搓和抗污染性能差等缺点，公开一种抗菌纳米纤维膜的制备方法。

[0005] 本发明是这样实现的：一种抗菌纳米纤维膜的制备方法，包括纳米纤维膜的制备、杀菌剂溶液的制备及杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜，其特征在于：所述抗菌纳米纤维膜是将纳米纤维膜浸泡在不同浓度的杀菌剂溶液中制得，所述的纳米纤维膜在有机单体或有机单体和无机杀菌剂溶液中通过聚合反应成膜，或在高分子溶液或高分子和无机混合溶液的杀菌剂溶液中直接浸泡成膜，所述的制备方法包括以下步骤：

[0006] A、步骤(1)制备杀菌剂溶液：

[0007] (a)将0.1～20重量份的杀菌剂粉末或杀菌剂溶液溶解或分散在水中，温度控制在20～50℃，搅拌1～3小时；

[0008] (b)在20～50℃水浴温度条件下，加入抗菌纳米颗粒或者盐溶液，然后采用超声波震荡或磁力搅拌子搅拌10～60分钟；

[0009] B、步骤(2)配制聚合物静电纺丝溶液及制备纳米纤维膜：

[0010] (a)将聚合物或以聚合物为模板的无机盐与聚合物混合溶液在磁力搅拌子的作用

下溶解在溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚合物纺丝液；

[0011] (b)配置好的聚合物纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30cm，纺丝速度0.1～5ml/h，得到纳米纤维膜，然后将其置于真空烘箱中，在温度为50～100℃下，时间为2～12小时，去除残留的有机溶剂；

[0012] C、步骤(3)杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜：将步骤(2)中制备的纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的杀菌剂溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌1分钟到24小时，静置10～30秒后放置于烘箱，烘干温度为50～100℃，时间为120～600分钟，得到的核壳结构的多级孔纳米纤维交联结构薄膜为抗菌纳米纤维膜成品。

[0013] 所述步骤(2)中的制备纳米纤维膜包括采用溶剂型聚合物、水溶性或环境友好型聚合物、天然高分子聚合物及以高分子为模板的无机盐溶液制备无机纳米纤维材料；所述的溶剂型聚合物包括溶剂型聚醚酰亚胺，聚氨酯，聚酰亚胺，聚砜，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚偏二氟乙烯中的一种或几种的混合物，所述的水溶性或环境友好型聚合物包括以乙醇或水为溶剂的高分子聚合物，包括聚乙烯醇，聚环氧乙烷，聚丙烯酸，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯亚胺，聚丙烯酰胺，聚乳酸中的一种或几种的混合物，所述的天然高分子聚合物包括纤维素，醋酸纤维素，乙基纤维素，甲壳素中的一种或几种的混合物，所述的以高分子为模板的无机盐溶液是以聚乙烯醇为模板的无机盐溶液，所制备的无机纳米纤维包括二氧化硅、氧化锆、氧化铝或氧化钛。采用水溶性聚合物制得的纳米纤维膜首先通过戊二醛处理或高温反应进行交联反应，在处理后成为非水溶性的纳米纤维膜。所述步骤(2)中的溶剂为水、四氢呋喃、三氟乙酸、三氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺的一种或几种的任意比例的混合物。所述将纳米纤维膜直接浸泡在有机溶液中成膜或将纳米颗粒均匀分散在有机混合溶液中成复合杂化膜，其中所述的纳米颗粒为金属纳米颗粒或无机纳米颗粒，颗粒直径在5～200纳米，所述的金属颗粒为金属银、铜、锌、氧化铜和氧化锌中的一种或几种，所述的无机纳米颗粒为二氧化钛、电气石和勃姆石中的一种或几种。所述与纳米纤维膜进行聚合反应的有机单体包括以水为溶剂的多巴胺在水浴为三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液中成膜，所述的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液为5～50 mM，pH值8.0～9.0；所述将纳米纤维膜直接浸泡成膜的高分子溶液包括以水和乙醇为溶剂的有机硅季铵盐和以醋酸为溶剂的甲壳素中的一种或两种。将所述纳米颗粒均匀分散在多巴胺溶液或有机硅季铵盐的醇溶液或水溶液及甲壳素醋酸溶液中的一种或多种溶液中，然后将纳米纤维膜浸泡在无机混合溶液中，所述无机混合溶液的浓度为0.1～10wt%，反应时间控制在120～600分钟，在浸泡成膜后将纳米纤维膜置于真空烘箱中烘干，其温度在50～100℃。将所述无机混合溶液中的颗粒经过超声波震荡分散10分钟到1小时，分散后无机混合溶液的质量分数为进行交联反应制膜的水溶性高分子聚合物溶液的0.1～10wt%。所述的步骤(3)制得的抗菌纳米纤维膜的克重为1～100 g/m^2，纤维直径在0.05～10微米之间。采用交联反应制得的非水溶性纳米纤维膜的力学性能大大提高，其强度在10～30MPa。

[0014] 本发明的有益效果是：与传统的纳米纤维膜的制备方法相比，本发明具有操作简单，成膜均一性好，价格低廉且易工业化等优点，使其修饰的功能化纳米纤维膜在医学，空气过滤，水处理等需要具备抗菌功能的领域具有广泛的应用。本发明增强了现有的纳米纤维膜的抗菌性能，克服了其纳米纤维力学性能差、不耐搓和抗污染性能差等缺点。

具体实施方式

[0015] 本发明一种抗菌纳米纤维膜的制备方法包括纳米纤维膜的制备、杀菌剂溶液的制备及杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜，所述抗菌纳米纤维膜是将纳米纤维膜浸泡在不同浓度的杀菌剂溶液中制得，所述的纳米纤维膜在有机单体或有机单体和无机杀菌剂溶液中通过聚合反应成膜，或在高分子溶液或高分子和无机混合溶液的杀菌剂溶液中直接浸泡成膜，所述的制备方法包括以下步骤：

[0016] A、步骤(1)制备杀菌剂溶液：

[0017] (a)将0.1～20重量份的杀菌剂粉末或杀菌剂溶液溶解或分散在水中，温度控制在20～50℃，搅拌1～3小时；

[0018] (b)在20～50℃水浴温度条件下，加入抗菌纳米颗粒或者盐溶液，然后采用超声波震荡或磁力搅拌子搅拌10～60分钟；

[0019] B、步骤(2)配制聚合物静电纺丝溶液及制备纳米纤维膜：

[0020] (a)将聚合物或以聚合物为模板的无机盐与聚合物混合溶液在磁力搅拌子的作用下溶解在溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚合物纺丝液；

[0021] (b)配置好的聚合物纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30cm，纺丝速度0.1～5ml/h，得到纳米纤维膜，然后将其置于真空烘箱中，在温度为50～100℃下，时间为2～12小时，去除残留的有机溶剂；

[0022] C、步骤(3)杀菌剂溶液修饰纳米纤维膜：将步骤(2)中制备的纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的杀菌剂溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌1分钟到24小时，静置10～30秒后放置于烘箱，烘干温度为50～100℃，时间为120～600分钟，得到的核壳结构的多级孔纳米纤维交联结构薄膜为抗菌纳米纤维膜成品。

[0023] 所述步骤(2)中的制备纳米纤维膜包括采用溶剂型聚合物、水溶性或环境友好型聚合物、天然高分子聚合物及以高分子为模板的无机盐溶液制备无机纳米纤维材料；所述的溶剂型聚合物包括溶剂型聚醚酰亚胺，聚氨酯，聚酰亚胺，聚砜，聚丙烯腈，聚苯乙烯，聚氯乙烯，聚偏二氟乙烯中的一种或几种的混合物，所述的水溶性或环境友好型聚合物包括以乙醇或水为溶剂的高分子聚合物，包括聚乙烯醇，聚环氧乙烷，聚丙烯酸，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯亚胺，聚丙烯酰胺，聚乳酸中的一种或几种的混合物，所述的天然高分子聚合物包括纤维素，醋酸纤维素，乙基纤维素，甲壳素中的一种或几种的混合物，所述的以高分子为模板的无机盐溶液是以聚乙烯醇为模板的无机盐溶液，所制备的无机纳米纤维包括二氧化硅、氧化锆、氧化铝或氧化钛。

[0024] 所述步骤(2)中的溶剂为水、四氢呋喃、三氟乙酸、三氯甲烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺的一种或几种的任意比例的混合物。

[0025] 采用水溶性聚合物制得的纳米纤维膜首先通过戊二醛处理或高温进行交联反应，在处理后成为非水溶性的纳米纤维膜。采用交联反应制得的非水溶性纳米纤维膜的力学性能大大提高，其强度在10～30MPa。

[0026] 所述将纳米纤维膜直接浸泡在有机溶液中成膜或将纳米颗粒均匀分散在有机混合溶液中成复合杂化膜，其中所述的纳米颗粒为金属纳米颗粒或无机纳米颗粒，颗粒直径

在5～200纳米，所述的金属颗粒为金属银、铜、锌、氧化铜和氧化锌中的一种或几种，所述的纳米颗粒为二氧化钛、电气石和勃姆石中的一种或几种。将所述纳米颗粒均匀分散在多巴胺溶液或有机硅季铵盐的醇溶液或水溶液及甲壳素醋酸溶液中的一种或多种溶液中，然后将纳米纤维膜浸泡在无机混合溶液中，所述无机混合溶液的浓度为0.1～10wt%，反应时间控制在120～600分钟，在浸泡成膜后将纳米纤维膜置于真空烘箱中烘干，其温度在50～100℃。将所述无机混合溶液中的颗粒经过超声波震荡分散10分钟到1小时，分散后无机混合溶液的质量分数为进行交联反应制膜的水溶性高分子聚合物溶液的0.1～10wt%。

[0027] 所述与纳米纤维膜进行聚合反应的有机单体包括以水为溶剂的多巴胺在水浴为三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液中成膜，所述的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐溶液为5～50mM，pH值为8.0～9.0；所述将纳米纤维膜直接浸泡成膜的高分子溶液包括以水和乙醇为溶剂的有机硅季铵盐和以醋酸为溶剂的甲壳素中的一种或两种。

[0028] 所述的步骤(3)制得的抗菌纳米纤维膜的克重为1～100 g/m^2，纤维直径在0.05～10微米之间。

[0029] 下面结合具体实施例，对本发明作进一步阐述。

[0030] 实施例1：

[0031] 一种多巴胺@聚丙烯腈纳米纤维膜的制备方法，包括以下步骤：

[0032] A、步骤(1)制备多巴胺溶液：

[0033] (a)将0.394g Tris溶于250g水中，然后加入银纳米粒子5g，然后采用超声波震荡分散30分钟；

[0034] (b)在溶液中加入0.5g多巴胺，调节pH至8.5，搅拌均匀；

[0035] B、步骤(2)配制聚丙烯腈静电纺丝溶液及制备聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0036] (a)将聚丙烯腈在磁力搅拌子的作用下溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚丙烯腈纺丝液；

[0037] (b)配置好的聚丙烯腈纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30厘米，纺丝速度0.1～5ml/h，得到聚丙烯腈纳米纤维膜；

[0038] (c)将聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，在100℃下烘干干燥3小时，去除残留的有机溶剂；

[0039] C、步骤(3)多巴胺溶液修饰聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0040] (a)将烘干的聚丙烯腈纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的多巴胺溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌24小时；

[0041] (b)在将聚丙烯纳米纤维膜修饰完毕后，用蒸馏水进行清洗，至少三次；

[0042] (c)将用多巴胺溶液修饰过的聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，60℃下烘干干燥8小时。所制备的多巴胺@聚丙烯腈纳米纤维膜对大肠杆菌的有效抗菌效果达到95%，所制得的银-多巴胺@聚丙烯腈纳米纤维膜的纤维强度达到5～15MPa。

[0043] 实施例2：

[0044] 一种有氧化锌-机硅季铵盐@聚丙烯腈纳米纤维膜的制备方法，包括以下步骤：

[0045] A、步骤(1)制备有机硅季铵盐溶液：将5g氧化锌纳米离子分散在100g醇水溶液中，然后采用超声波震荡分散30分钟，再加入有机硅季铵盐5g；

[0046] B、步骤(2)配制聚丙烯腈静电纺丝溶液及制备聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0047] (a)将聚丙烯腈在磁力搅拌子的作用下溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚丙烯腈纺丝液；

[0048] (b)配置好的聚丙烯腈纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30厘米，纺丝速度0.1～5ml/h，得到聚丙烯腈纳米纤维膜；

[0049] (c)将聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，在100℃下烘干干燥4小时；

[0050] C、步骤(3)有机硅季铵盐溶液修饰聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0051] (a)将烘干的聚丙烯腈纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的有机硅季铵盐溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌1 分钟；

[0052] (b)将用有机硅季铵盐溶液修饰过的聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，60℃下烘干干燥4小时。

[0053] 所制备的有氧化锌-机硅季铵盐@聚丙烯腈纳米纤维膜对大肠杆菌的有效抗菌效果达到90%，其纤维强度达到10～20MPa。

[0054] 实施例3：

[0055] 一种甲壳素@聚丙烯腈纳米纤维膜的制备方法，包括以下步骤：

[0056] A、步骤(1)制备甲壳素溶液：

[0057] (a)将勃姆石纳米粒子5g分散在100g乙酸中，然后采用超声波震荡分散30分钟；

[0058] (b)加入5g甲壳素，搅拌24小时，使其呈均一的甲壳素溶液；

[0059] B、步骤(2)配制聚丙烯腈静电纺丝溶液及制备聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0060] (a)将聚丙烯腈在磁力搅拌子的作用下溶解在N,N-二甲基甲酰胺溶剂中，搅拌10～24小时，直至呈现为均一澄清的聚丙烯腈纺丝液；

[0061] (b)配置好的聚丙烯腈纺丝液装入喷丝头，在湿度20～50%，温度20～50℃下在无纺布基底上进行纺丝，纺丝工艺参数为：纺丝距离10～30厘米，纺丝速度0.1～5ml/h，得到聚丙烯腈纳米纤维膜；

[0062] (c)将聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，在100℃下烘干干燥4小时；

[0063] C、步骤(3)甲壳素溶液修饰聚丙烯腈纳米纤维膜：

[0064] (a)将烘干的聚丙烯腈纳米纤维膜浸泡在质量分数为0.1～20wt%的甲壳素溶液中，在磁力搅拌子的作用下搅拌1 分钟；

[0065] (b)将用甲壳素溶液修饰过的聚丙烯腈纳米纤维膜置于真空烘箱中，60℃下烘干干燥4小时。

[0066] 所制备的甲壳素@聚丙烯腈纳米纤维膜对大肠杆菌的有效抗菌效果达到90%，其纤维强度达到10～20MPa。