

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134835 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 71/74 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/121561

(22) 国际申请日: 2019 年 11 月 28 日 (28.11.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811599162.6 2018 年 12 月 26 日 (26.12.2018) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 高明 (GAO, Ming); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 李佳 (LI, Jia); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 黄逸凡 (HUANG, Yifan); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 喻学锋 (YU, Xuefeng); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京市诚辉律师事务所 (BEIJING CHENGHUI LAW FIRM); 中国北京市朝阳区朝阳北路 99 号 2 号楼 905, Beijing 100123 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) **Title:** ANTIBACTERIAL COMPOSITE NANOFIBER MEMBRANE, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种抗菌复合纳米纤维膜及其制备方法和应用

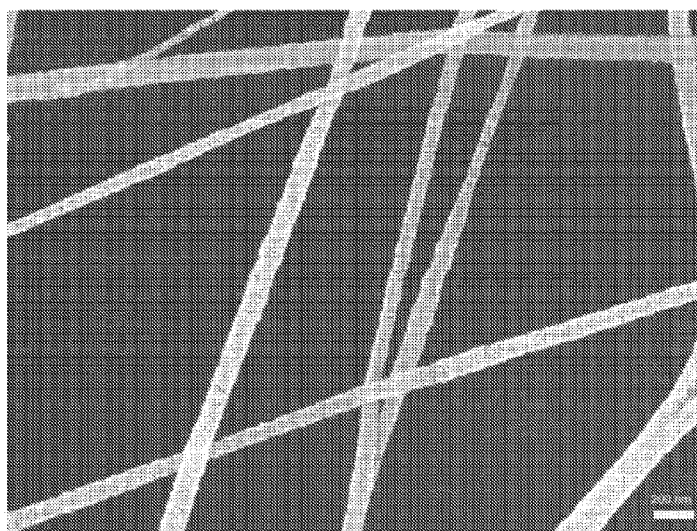


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are an antibacterial composite nanofiber membrane, a manufacturing method for same, and applications thereof. The antibacterial composite nanofiber membrane comprises a nanofiber membrane and g-C₃N₄ nanosheets distributed on the surface and in the interior of the nanofiber membrane. At the same time, also disclosed is the manufacturing method for the antibacterial composite nanofiber membrane; also disclosed are the applications of the antibacterial composite nanofiber membrane. Compared with the prior art, the present invention allows the manufacturing of the nanofiber membrane having both antibacterial and filtering functions merely by utilizing a plasma technique and a graphite phase carbon nitride particulate material, and, the material of the membrane has low resistance and high efficiency. At the same time, the manufacturing process of the



WO 2020/134835 A1

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

antibacterial composite nanofiber membrane of the present invention is safe and environmentally friendly, and, the manufacturing method is simple and easy.

(57) 摘要: 本发明公开了一种抗菌复合纳米纤维膜及其制备方法和应用。一种抗菌复合纳米纤维膜, 包括纳米纤维膜以及分布在所述纳米纤维膜表面和内部的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片。同时也公开了这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法, 还公开了这种抗菌复合纳米纤维膜的应用。与现有技术相比, 本发明仅仅利用等离子体技术和石墨相氮化碳颗粒材料即可制备出兼具抗菌和过滤功能的纳米纤维膜, 且此膜材料低阻高效。同时, 本发明的抗菌复合纳米纤维膜制备过程安全环保, 制备方法简单易行。

一种抗菌复合纳米纤维膜及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米纤维材料,特别涉及一种抗菌复合纳米纤维膜及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,以可吸入颗粒物(PM₁₀)、细颗粒物(PM_{2.5})为特征污染物的区域性大气环境问题日益突出,这些颗粒污染物不仅降低了空气的能见度,而且还会严重影响人们的身体健康。与此同时,在一些人类活动的内部环境中,空气中除了粉尘颗粒外,还会存在大量致病细菌,同样会对人们身体健康产生较大危害。相比于传统的过滤材料,静电纺丝纳米纤维膜以其稀疏多孔的结构和相对较高的比表面积,在众多过滤材料中性能最为优越。但由于其一般由高聚物纺制而成,大多只能对空气中的悬浮颗粒进行拦截和静电吸附,不能除去空气中的细菌,病毒和有机污染物。在这种背景和应用需求引导下,制备出具有抗菌功能的纳米纤维过滤材料具有重要的现实意义。

[0003] 现有技术中,中国专利文献CN102302875A公开了一种抗菌空气过滤膜的制备方法,包括:将含有金属的无机抗菌剂或含有硫、溴的有机抗菌剂、聚合物、添加剂和溶剂共混成溶液;或抗菌剂与聚合物通过熔融共混得到均一的熔体;然后将共混溶液或熔体通过静电纺丝将纳米纤维纺到无纺布表面即得抗菌空气过滤膜。

[0004] CN103446803A公开了一种抗菌空气过滤毡及其制备方法和应用,是以静电纺高分子纳米纤维毡作为载体,通过静电喷涂负载纳米银抗菌剂,制备时先配制纳米银抗菌剂悬浮液和高分子纺丝液,然后采用静电纺丝制备纳米纤维毡同步静电喷涂负载纳米抗菌剂,最后真空干燥。

[0005] CN103520999A公开了一种抗菌的复合纳米纤维高效空气过滤材料及其制备方法,该材料依次包含无纺布支撑层、抗菌纤维与微米纤维混纺的过滤层和纳米纤维过滤层。该文献公开的抗菌纤维中,抗菌剂为含银、铜或锌离子的无机粒子。

[0006] CN104070751A公开了一种既除雾霾微粒又除甲醛的抗菌复合纤维膜及其制备方法。该膜由聚合物纳米纤维层、聚合物-金属氧化物复合超细纤维层构成。金属氧化物由MgO、CaO、ZnO、TiO₂、MnO₂、CuO、SnO、Fe₂O₃、AgO中的一种或多种组成。

[0007] CN104213202A公开了一种纺丝液及其制备抗菌空气过滤膜的方法,包括:(1)纺丝液的制备;(2)通过静电纺丝工艺制备纳米纤维抗菌空气过滤膜空气过滤膜。该无机抗菌剂为钛酸酯、二氧化钛中的一种或两种;有机抗菌剂为山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、双乙酸钠中的一种或几种。

[0008] CN104524866A公开了复合抗菌空气过滤材料及其制备方法,包括:至少一层无纺布基材,粘连在无纺布基材的纤维之间形成网络结构的纤维素纳米纤维,以及负载在无纺布基材的纤维和/或纤维素纳米纤维表面的壳聚糖。

[0009] CN104815483A公开了复合抗菌空气过滤材料、制备方法及其应用,包括:依次粘结的驻极织物层、静电纺纤维膜层和基材无纺布层,其中,静电纺纤维膜层和基材无纺布层的

表面负载有壳聚糖和纳米TiO₂光触媒。

[0010] CN105544091A公开了一种抗菌型纳米纤维复合材料及其制备方法,该PLA纤维的表面具有纳米孔洞,TiO₂纳米颗粒沉积在该PLA纤维的表面和纳米孔洞中,形成纤维通体具有纳米孔、纤维表面含有纳米凸起物的混杂结构PLA/TiO₂纤维膜。

[0011] CN106039839A公开了一种可循环利用、高效低阻、抗菌防雾霾的空气过滤材料,该空气过滤材料包括基材层和过滤层,过滤层为负载纳米银抗菌剂的纳米纤维层,该过滤层通过原位生长法制得,以非织造布为基材层。

[0012] CN107051232A公开了一种杀菌除醛空气过滤膜,为三层纳米纤维膜复合结构,上层为活性炭纳米纤维膜,中间层为纯TiO₂纳米纤维膜,下层纳米银抗菌纤维膜,该纯TiO₂纳米纤维膜为静电纺丝法制得的高分子材料/TiO₂前驱体复合纳米纤维膜经热处理所得的纯TiO₂纳米纤维膜,该活性炭纳米纤维膜为电纺纳米活性炭颗粒/高分子材料复合纳米纤维膜,纳米银抗菌纤维膜为电纺纳米银颗粒/高分子材料复合纳米纤维膜。

[0013] CN107051221A公开了一种抗菌性空气过滤膜及其制作工艺,包括以下按重量份的原料:复合抗菌剂20~35份;聚合物10~20份;添加剂1~2份;溶剂200~250份;电气石纳米颗粒1~2份;粘接剂悬浮液150~200份;纳米二氧化钛1~2份;复合抗菌剂为氧化银、氧化锌、载银磷酸锆、亚甲基双硫氰酸酯、甲壳素、芥末、蓖麻油中的一种或几种。

[0014] CN107261865A公开了一种功能型空气过滤材料,该材料由基材和抗菌型静电纺丝纳米纤维层复合而成,该抗菌型静电纺丝纳米纤维层中的抗菌剂为生物抗菌剂。

[0015] CN107497179A公开了一种纳米抗菌空气过滤非织造材料及其制备方法,该纳米抗菌空气过滤非织造材料包括由聚丙烯非织造材料制成的纳米纤维抗菌层以及在该纳米纤维抗菌层的表面形成一层空气过滤层,纳米纤维抗菌层与空气过滤层之间设有若干个粘胶点,纳米纤维抗菌层与空气过滤层通过该粘胶点粘合。该纳米纤维抗菌层为金属纳米抗菌材料负载于聚丙烯而形成的金属纳米抗菌层。

[0016] CN108660611A公开了一种用于空气杀菌净化的纳米纤维膜及制备方法,将尼龙、纳米沸石粉加入到N,N-二甲基甲酰胺中,配制成壳材纺丝溶液;将氧化石墨烯、抗坏血酸、水分散难得到芯材纺丝液;通过同轴静电纺丝,得到外部为尼龙、内部为石墨烯的纳米纤维膜。

[0017] CN108560145A公开了一种杀菌纳米纤维膜的制备方法,是按相应质量份配比去离子水、聚乙烯醇、硼酸、盐酸、聚六亚甲基双胍盐、十一碳烯酰胺丙基甜菜碱,将聚乙烯醇和蒸馏水加入烧杯搅拌加热至溶解,得聚乙烯醇水溶液,向该溶液加入硼酸,搅拌反应得聚乙烯醇-硼酸水溶液;分别加入聚六亚甲基双胍盐和十一碳烯酰胺丙基甜菜碱,搅拌均匀加入盐酸,将配置好的静电纺丝液倒入注射器中,不锈钢针头作喷针,在针头处连接高压电场提供高压,根据纺丝时间长短即可得到不同厚度的纳米纤维膜。

[0018] 上述文献公开的方法均取得了良好效果,但是抗菌作用均基于复杂化学组分的抗菌剂,且过滤材料较为复杂,同时也存在制备步骤繁琐等问题。

[0019] 最近,一种简单低成本的纳米抗菌材料——石墨相氮化碳(g-C₃N₄)吸引人们的注意力,这种材料具备很高的化学稳定性、热稳定性和优异的导电性能和机械性能等特性。最重要的是,其在具有良好的杀菌性能的同时,还安全绿色、无毒副作用。CN107034585A公开了一种g-C₃N₄纳米纤维抗菌膜及其制备方法与用途,是将具有疏松多孔结构g-C₃N₄纳米颗

粒添加到聚氧化乙烯溶液中制备成纳米纤维膜。随后,将g-C₃N₄纳米纤维抗菌膜在烘箱干燥4h后放置于紫外灯下灭菌处理2h,冷等离子体500W处理2min备用,即得到可以抗大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的纳米纤维膜。CN107158969A还公开了一种功能化纳米纤维过滤材料及其制备方法和应用,是将C₃N₄纳米片超声震荡分散均匀到溶剂当中,再加入聚合物粉末溶解均匀,得到含C₃N₄纳米片的聚合物纺丝液,将所得聚合物纺丝液通过静电纺丝技术制备于基底上,得到可以除甲醛等有机污染物的过滤材料。但是这些过滤材料中,C₃N₄纳米材料是存在于过滤材料的内部,而空气首先是与过滤材料的表面接触,其过滤效果仍有待进一步提高。所以,如何提供一种更高效低阻的抗菌过滤纳米纤维膜是行内研究者关注的热点问题。

发明内容

[0020] 现有技术的抗菌纳米纤维过滤膜普遍使用含有金属或有机物的抗菌剂,且纤维膜的结构复杂,制备步骤繁琐。为了克服现有技术的缺陷,解决如何简单易行使用低成本、环保安全的材料来制备出高效低阻的抗菌过滤纳米纤维材料的技术问题,本发明的目的之一在于提供一种抗菌复合纳米纤维膜,本发明的目的之二在于提供这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,本发明的目的之三在于提供这种抗菌复合纳米纤维膜的应用。

[0021] 本发明所采取的技术方案是:

[0022] 一种抗菌复合纳米纤维膜,包括纳米纤维膜以及分布在所述纳米纤维膜表面和内部的g-C₃N₄纳米片。

[0023] 进一步的,这种抗菌复合纳米纤维膜中,g-C₃N₄纳米片为二维g-C₃N₄纳米片,g-C₃N₄纳米片同时存在纳米纤维膜表面和内部,形成网格化分布。

[0024] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜中,纳米纤维膜的表面存在孔径为20nm~100nm的刻蚀孔道。

[0025] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜中,纳米纤维膜的厚度大于100 μ m;进一步优选的,纳米纤维膜的厚度为120 μ m~800 μ m;再进一步优选的,纳米纤维膜的厚度为150 μ m~500 μ m

[0026] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜中,纳米纤维膜的材质为聚丙烯腈、聚酰胺、聚乳酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚己内酯、聚氧化乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰亚胺、壳聚糖、丝素蛋白、胶原蛋白中的至少一种。

[0027] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜中,g-C₃N₄纳米片的尺寸为10nm~100nm。

[0028] 上述这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,包括以下步骤:

[0029] 1) 将g-C₃N₄纳米颗粒与溶剂混合,得到的混合液置于等离子体氛围中处理,得到含有g-C₃N₄纳米片的分散液;

[0030] 2) 将含有g-C₃N₄纳米片的分散液与可静电纺丝的聚合物混合搅拌,得到聚合物纺丝液;

[0031] 3) 将聚合物纺丝液进行静电纺丝,得到纳米纤维膜;

[0032] 4) 将纳米纤维膜置于等离子体氛围中处理,再涂覆步骤1)所得含有g-C₃N₄纳米片的分散液,得到上述组成的抗菌复合纳米纤维膜。

[0033] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)中,g-C₃N₄纳米颗粒与溶剂的用量比为(1~8)g:1L。

[0034] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)中,g-C₃N₄纳米颗粒是通过高温煅烧法制备得到的。

[0035] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)中,溶剂为水、丙酮、卤代甲烷、卤代乙酸、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种;进一步优选的,制备方法步骤1)中,溶剂为水、丙酮、二氯甲烷、三氟乙酸、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二甲基亚砷中的至少一种;再进一步优选的,制备方法步骤1)中,溶剂为水、甲酸、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0036] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的粒径为10nm~100nm。

[0037] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)、步骤2)和步骤4)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的质量百分比任选为0.05%~5%。

[0038] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤2)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液与可静电纺丝的聚合物的质量比为1:(5~30)。

[0039] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤2)中,可静电纺丝的聚合物为聚丙烯腈、聚酰胺、聚乳酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯吡咯烷酮、聚己内酯、聚氧化乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰亚胺、壳聚糖、丝素蛋白、胶原蛋白中的至少一种;进一步优选的,制备方法步骤2)中,可静电纺丝的聚合物为聚丙烯腈、聚酰胺、聚乳酸、聚氨酯、聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚酰亚胺、壳聚糖、丝素蛋白、胶原蛋白中的至少一种;再进一步优选的,制备方法步骤2)中,可静电纺丝的聚合物为聚丙烯腈、聚酰胺、聚乙烯醇、丝素蛋白中的至少一种。

[0040] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤3)中,得到的纳米纤维膜厚度大于100μm;进一步优选的,制备方法步骤3)中,纳米纤维膜的厚度为120μm~800μm;再进一步优选的,制备方法步骤3)中,纳米纤维膜的厚度为150μm~500μm。

[0041] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤4)中,涂覆的方法为喷涂、淋涂、辊涂、浸涂中的任意一种或多种;进一步优选的,制备方法步骤4),涂覆的方法为喷涂;再进一步的,制备方法步骤4),喷涂的时间为10s~60s。

[0042] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤4)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的质量百分比为0.05%~2%;再进一步优选的,制备方法步骤4)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的质量百分比为0.1%~1%。

[0043] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤4)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的粒径为10nm~100nm。

[0044] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤1)中,等离子体是采用由氮气、空气、氧气、氩气、氦气中的至少一种气体产生的等离子体,等离子体氛围处理的时间大于60s;进一步优选的,制备方法步骤1)中,等离子体氛围处理的时间为90s~300s。

[0045] 优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法步骤4)中,等离子体为放电气体经均匀辉光放电产生的等离子体,所述的放电气体为氮气、氩气、氦气、空气中的至少一种,等离子体氛围处理的时间为不超过300s;进一步优选的,制备方法步骤4)中,等离子体氛围处理的时间为20s~300s;再进一步优选的,制备方法步骤4)中,等离子体氛围处理的时间为30s~200s。

[0046] 这种抗菌复合纳米纤维膜作为空气过滤膜和/或食品保鲜膜和/或医用敷料中的应用。

[0047] 进一步优选的,这种抗菌复合纳米纤维膜作为空气过滤膜的应用。

[0048] 本发明的有益效果是:

[0049] 与现有技术相比,本发明仅仅利用等离子体技术和石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)颗粒材料即可制备出兼具抗菌和过滤功能的纳米纤维膜,且此膜材料低阻高效。同时,本发明的抗菌复合纳米纤维膜制备过程安全环保、无废水和废化学试剂产生,制备方法简单易行。

附图说明

[0050] 图1是实施例1抗菌复合纳米纤维膜外层纳米纤维的表面形貌图;

[0051] 图2是对比例3纳米纤维膜外层纳米纤维的表面形貌图。

具体实施方式

[0052] 本发明公开了一种抗菌复合纳米纤维空气过滤膜,是由纳米纤维和二维 $g-C_3N_4$ 纳米片构成,且在膜外层的纳米纤维表面存在纳米孔道, $g-C_3N_4$ 纳米片同时存在纳米纤维膜表面和内部。本发明通过对 $g-C_3N_4$ 纳米片与纳米纤维复合方式和结构的设计,使得 $g-C_3N_4$ 纳米片同时存在于纳米纤维膜的表面和内部,从而形成网格状密集分布。使用时,将涂覆有纳米片的那一面对应到与含有细菌的污染空气接触的一侧,当载有细菌的颗粒物接触纳米纤维网时,外层纳米纤维表面纳米孔中的 $g-C_3N_4$ 纳米片会与内部的纳米片共同作用于细菌,抑制其存活。本发明的制备方法采用了等离子体技术,首先将高温煅烧法制备 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒加入纺丝需要的溶剂中,然后置于等离子体氛围中进行处理,使得纳米颗粒剥离成一定尺寸的纳米片,同时纳米片表面引入活性基团。随后加入待纺丝的聚合物,搅拌直至分散均匀。将所得的聚合物纺丝液通过常规静电纺丝技术进行纺丝,得到大于一定厚度的纳米纤维膜。将得到的纳米纤维膜再置于等离子体氛围中进行处理,随后利用喷涂含有 $g-C_3N_4$ 纳米片的分散液。

[0053] 以下通过具体的实施例对本发明的内容作进一步详细的说明。实施例中所用的原料如无特殊说明,均可从常规商业途径得到。实施例中提及的高温煅烧法制备得到 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒,以及静电纺丝法均属于常规的技术。

[0054] 实施例1

[0055] 将0.1g高温煅烧法制备得到 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒加入50ml N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶剂中,然后置于空气等离子体氛围中进行处理120s,使得纳米颗粒剥离成粒径为15nm的纳米片。随后加入待纺丝的聚丙烯腈聚合物,搅拌直至分散均匀;将所得的聚合物纺丝液通过静电纺丝法进行纺丝,得到300微米厚的纳米纤维膜;将得到的纳米纤维膜再置于氦气均匀辉光放电等离子体氛围中进行处理180s,随后喷涂含有 $g-C_3N_4$ 纳米片0.1wt.%的分散液,喷涂20s,室温干燥,即得到抗菌复合纳米纤维膜制品。

[0056] 附图1所示是本实施例得到的抗菌复合纳米纤维膜中外层纳米纤维的表面形貌图。从图1中可以看到纳米纤维表面具有刻蚀孔道,且负载有纳米片。

[0057] 利用通用的香烟烟雾过滤测试方法来测试纳米纤维膜的过滤效果,采用压力计来测量滤膜的气流压力差,结果表明本实施例所制备的纤维膜对空气中PM(particulate

matter) 的过滤效率高达97.8%以上,过滤压降在10~50Pa之间。根据国家标准GB/T 20944.3-2008对纤维膜的抗菌性能进行了测试,测得纤维膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了98.6%,对大肠杆菌的抗菌率达到了97.5%。

[0058] 实施例2

[0059] 将0.15g高温煅烧法制备得到g-C₃N₄纳米颗粒加入60ml甲酸溶剂中,然后置于氩气等离子体氛围中进行处理90s,使得纳米颗粒剥离成粒径为20nm的纳米片。随后加入待纺丝的聚酰胺聚合物,搅拌直至分散均匀;将所得的聚合物纺丝液通过静电纺丝法进行纺丝,得到450微米厚的纳米纤维膜;将得到的纳米纤维膜再置于氩气均匀辉光放电等离子体氛围中进行处理150s,随后喷涂含有g-C₃N₄纳米片0.2wt.%的分散液,喷涂30s,室温干燥,即得到抗菌复合纳米纤维膜制品。

[0060] 利用通用的香烟烟雾过滤测试方法来测试纳米纤维膜的过滤效果,采用压力计来测量滤膜的气流压力差,结果表明本实施例所制备的纤维膜对空气中PM的过滤效率高达96.9%以上,过滤压降在20~50Pa之间。根据国家标准GB/T 20944.3-2008对纤维膜的抗菌性能进行了测试,测得纤维膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了97.8%,对大肠杆菌的抗菌率达到了96.5%。

[0061] 实施例3

[0062] 将0.4g高温煅烧法制备得到g-C₃N₄纳米颗粒加入100ml去离子水溶剂中,然后置于氧气等离子体氛围中进行处理300s,使得纳米颗粒剥离成粒径为30nm的纳米片。随后加入待纺丝的聚乙烯醇聚合物,搅拌直至分散均匀;将所得的聚合物纺丝液通过静电纺丝法进行纺丝,得到500微米厚的纳米纤维膜;将得到的纳米纤维膜再置于氮气均匀辉光放电等离子体氛围中进行处理200s,随后喷涂含有g-C₃N₄纳米片0.5wt.%的分散液,喷涂15s,室温干燥,即得到抗菌复合纳米纤维膜制品。

[0063] 利用通用的香烟烟雾过滤测试方法来测试纳米纤维膜的过滤效果,采用压力计来测量滤膜的气流压力差,结果表明本实施例所制备的纤维膜对空气中PM的过滤效率高达98.9%以上,过滤压降在20~60Pa之间。根据国家标准GB/T 20944.3-2008对纤维膜的抗菌性能进行了测试,测得纤维膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了98.8%,对大肠杆菌的抗菌率达到了98.1%。

[0064] 实施例4

[0065] 将0.2g高温煅烧法制备得到g-C₃N₄纳米颗粒加入80ml甲酸溶剂中,然后置于氮气等离子体氛围中进行处理180s,使得纳米颗粒剥离成粒径为10nm的纳米片。随后加入待纺丝的丝素蛋白聚合物,搅拌直至分散均匀;将所得的聚合物纺丝液通过静电纺丝法进行纺丝,得到150微米厚的纳米纤维膜;将得到的纳米纤维膜再置于空气均匀辉光放电等离子体氛围中进行处理30s,随后喷涂含有g-C₃N₄纳米片1wt.%的分散液,喷涂45s,室温干燥,即得到抗菌复合纳米纤维膜制品。

[0066] 利用通用的香烟烟雾过滤测试方法来测试纳米纤维膜的过滤效果,采用压力计来测量滤膜的气流压力差,结果表明本实施例所制备的纤维膜对空气中PM的过滤效率高达99.1%以上,过滤压降在30~70Pa之间。根据国家标准GB/T 20944.3-2008对纤维膜的抗菌性能进行了测试,测得纤维膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到了98.2%,对大肠杆菌的抗菌率达到了99.0%。

[0067] 对比例1

[0068] 将0.2g高温煅烧法制备得到的g-C₃N₄纳米颗粒加入甲酸溶剂中,不经过等离子体处理,随后直接加入待纺丝的丝素蛋白聚合物,搅拌发现纳米颗粒存在团聚现象,无法溶解均匀,因此无法进行常规静电纺丝。

[0069] 对比例2

[0070] 将0.2g高温煅烧法制备得到g-C₃N₄纳米颗粒加入80ml甲酸溶剂中,然后置于氮气等离子体氛围中进行处理180s,使得纳米颗粒剥离成粒径为10nm的纳米片。随后加入待纺丝的丝素蛋白聚合物,搅拌直至分散均匀;将所得的聚合物纺丝液通过常规静电纺丝技术进行纺丝,得到150微米厚的纳米纤维膜;将得到的纳米纤维膜再置于空气均匀辉光放电等离子体氛围中进行处理30s,随后不喷涂g-C₃N₄纳米片,即得到最终制品。

[0071] 对比例3

[0072] 使用与实施例1相同的聚丙烯腈聚合物,通过相同的静电纺丝法进行纺丝,得到300微米厚的纳米纤维膜。附图2是本对比例得到的纳米纤维膜外层纳米纤维的表面形貌图。

[0073] 利用通用的香烟烟雾过滤测试方法来测试纳米纤维膜的过滤效果,采用压力计来测量滤膜的气流压力差,结果表明对比例2所制备的过滤膜对空气中PM的过滤效率下降至89.1%以上,过滤压降在40~70Pa之间。根据国家标准GB/T 20944.3-2008对纤维膜的抗菌性能进行了测试,测得纤维膜对金黄色葡萄球菌的抗菌率仅为87.2%,对大肠杆菌的抗菌率仅为88.0%。

[0074] 由对比例1和对比例2可以看出,缺少等离子体处理使得纳米颗粒团聚,无法进行常规纺丝。而没有后处理喷涂纳米片,则使得g-C₃N₄纳米片仅仅存在纳米纤维膜的内部,显著降低了其抗菌抑菌效果。

[0075] 对比实施例1和对比例3的纳米纤维膜外层纳米纤维的表面形貌图,即图1和图2可知,实施例1通过等离子体处理形成的刻蚀孔道,纳米纤维表面明显粗糙,且负载有纳米片。

[0076] 通过以上实例可知:本发明的纳米纤维膜结构简单,且不含有金属或有机物的抗菌剂,安全高效、绿色环保。本发明所提供的纳米纤维膜制备方法简单易行,不产生化学残留和废水。

权 利 要 求 书

1. 一种抗菌复合纳米纤维膜,其特征在于:包括纳米纤维膜以及分布在所述纳米纤维膜表面和内部的g-C₃N₄纳米片。

2. 根据权利要求1所述的一种抗菌复合纳米纤维膜,其特征在于:纳米纤维膜的表面存在孔径为20nm~100nm的刻蚀孔道。

3. 根据权利要求1或2所述的一种抗菌复合纳米纤维膜,其特征在于:纳米纤维膜的厚度大于100μm。

4. 根据权利要求1所述的一种抗菌复合纳米纤维膜,其特征在于:g-C₃N₄纳米片的尺寸为10nm~100nm。

5. 一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 将g-C₃N₄纳米颗粒与溶剂混合,得到的混合液置于等离子体氛围中处理,得到含有g-C₃N₄纳米片的分散液;

2) 将含有g-C₃N₄纳米片的分散液与可静电纺丝的聚合物混合搅拌,得到聚合物纺丝液;

3) 将聚合物纺丝液进行静电纺丝,得到纳米纤维膜;

4) 将纳米纤维膜置于等离子体氛围中处理,再涂覆步骤1)所得含有g-C₃N₄纳米片的分散液,得到权利要求1~4任一项所述组成的抗菌复合纳米纤维膜。

6. 根据权利要求5所述一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:步骤1)、步骤2)和步骤4)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液中g-C₃N₄纳米片的质量百分比任选为0.05%~5%。

7. 根据权利要求5或6所述一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:步骤2)中,含有g-C₃N₄纳米片的分散液与可静电纺丝的聚合物的质量比为1:(5~30)。

8. 根据权利要求5或6所述一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:步骤1)中,等离子体是采用由氮气、空气、氧气、氩气、氦气中的至少一种气体产生的等离子体,等离子体氛围处理的时间大于60s。

9. 根据权利要求5或6所述一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法,其特征在于:步骤4)中,等离子体为放电气体经均匀辉光放电产生的等离子体,所述的放电气体为氮气、氩气、氦气、空气中的至少一种,等离子体氛围处理的时间为不超过300s。

10. 权利要求1~4任一项所述一种抗菌复合纳米纤维膜作为空气过滤膜和/或食品保鲜膜和/或医用敷料中的应用。

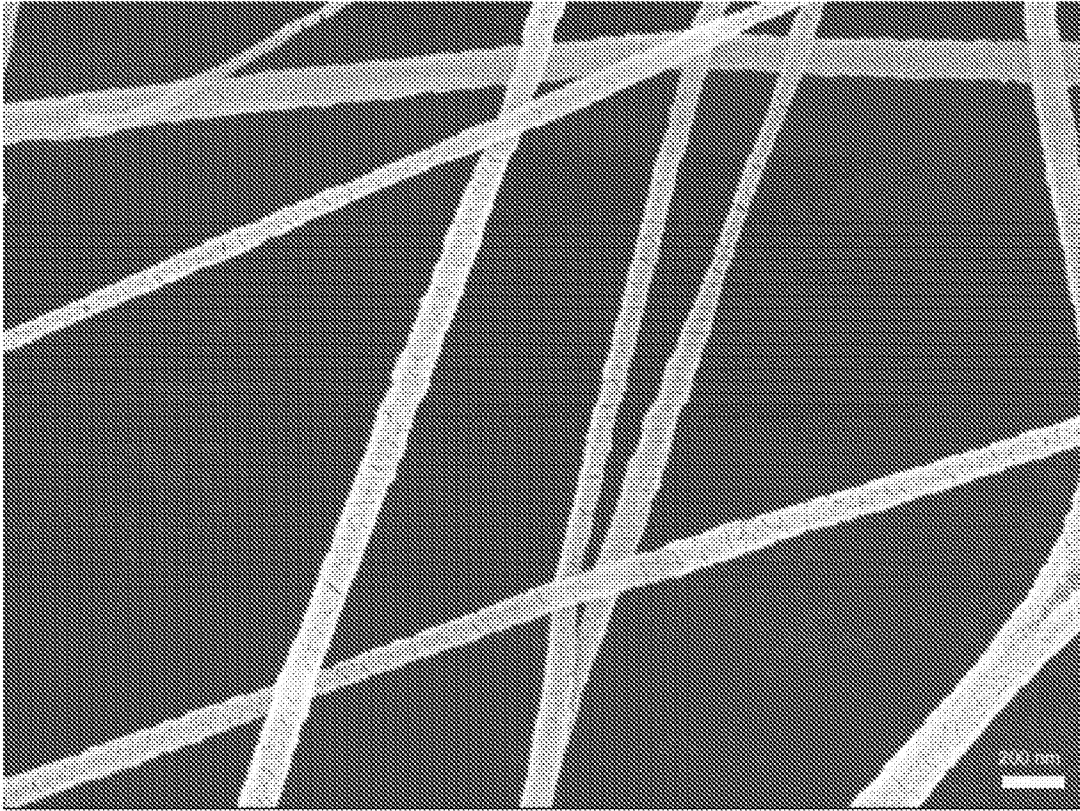


图1

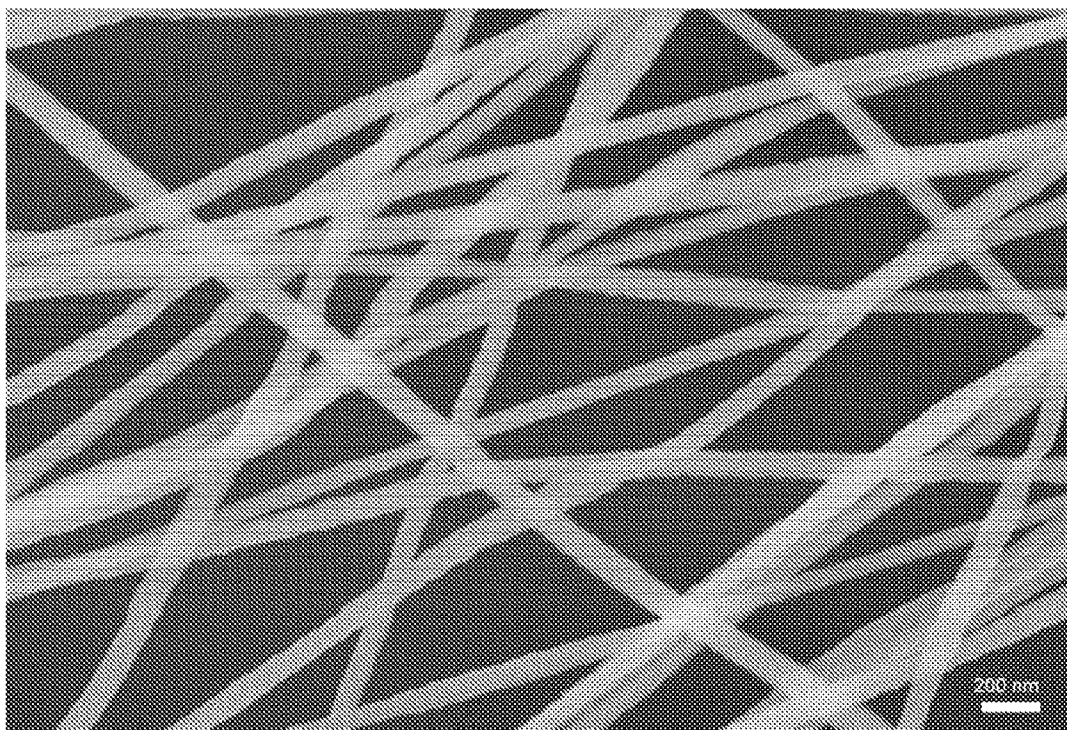


图2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/121561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 71/74(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; VEN, SIPOABS, WOTXT, USTXT, EPTXT, PATENTICS, CNKI, 超星读秀, SUPERSTAR DUXIU: 中国科学院深圳先进技术研究院, 纳米, 膜, 静电纺丝, 石墨相氮化碳, 等离子, membrane, film, g-c3n4, c3n4, nano+, electrostatic spinning, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109675450 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 April 2019 (2019-04-26) claims 1-10	1-10
Y	CN 107034585 A (JIANGSU UNIVERSITY) 11 August 2017 (2017-08-11) description, paragraphs [0002]-[0016]	1-10
Y	CN 105148744 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 December 2015 (2015-12-16) description, paragraphs [0002]-[0026]	1-10
A	CN 107142616 A (JIANGSU UNIVERSITY) 08 September 2017 (2017-09-08) description, paragraphs [0002]-[0013]	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2020

Date of mailing of the international search report

22 January 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/121561

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- [1] An antibacterial composite nanofiber membrane as claimed in claims 1-4;
- [2] a method for preparing an antibacterial composite nanofiber membrane as claimed in claims 5-9;
- [3] application of an antibacterial composite nanofiber membrane as claimed in claim 10.

- 1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/121561

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109675450	A	26 April 2019	None			
CN	107034585	A	11 August 2017	None			
CN	105148744	A	16 December 2015	CN	105148744	B	25 August 2017
CN	107142616	A	08 September 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/121561

A. 主题的分类

B01D 71/74 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS; CNTXT; VEN, SIPOABS, WOTXT, USTXT, EPTXT, PATENTICS, CNKI, 超星读秀: 中国科学院深圳先进技术研究院, 纳米, 膜, 静电纺丝, 石墨相氮化碳, 等离子, membrane, film, g-c3n4, c3n4, nano+, electrostatic spinning, plasma

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109675450 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 4月 26日 (2019 - 04 - 26) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 107034585 A (江苏大学) 2017年 8月 11日 (2017 - 08 - 11) 说明书第2-16段	1-10
Y	CN 105148744 A (华南理工大学) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 说明书第2-26段	1-10
A	CN 107142616 A (江苏大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 说明书第2-13段	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 1月 10日

国际检索报告邮寄日期

2020年 1月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张帆

电话号码 86-(20)-28950941

第III栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

- [1] 权利要求1-4要求保护的一种抗菌复合纳米纤维膜;
- [2] 权利要求5-9要求保护的一种抗菌复合纳米纤维膜的制备方法;
- [3] 权利要求10要求保护的一种抗菌复合纳米纤维膜的应用。

- 1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。
- 2. ☒ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本单位未通知缴纳任何加费。
- 3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求, 具体地说, 是权利要求:
- 4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明; 包含该发明的权利要求是:

对异议的意见

- ☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 适用时, 缴纳了异议费。
- ☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。
- ☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/121561

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109675450	A	2019年 4月 26日	无	
CN	107034585	A	2017年 8月 11日	无	
CN	105148744	A	2015年 12月 16日	CN 105148744 B	2017年 8月 25日
CN	107142616	A	2017年 9月 8日	无	