

氧化高银醋酸纤维素膜的制备及性能

刘方,李巧玲*

(中北大学理学院化学系,山西太原030051)

摘要:首先采用液相氧化沉淀法制备氧化高银粉末,再通过相转化法制备氧化高银醋酸纤维素膜。研究了氧化高银质量分数对膜分离性能和抗菌性的影响。并通过X射线衍射(XRD)分析氧化高银相结构,并采用扫描电子显微镜(SEM)对氧化高银醋酸纤维素膜表面形貌进行表征;并通过膜性能评价仪测试膜的分离性能;抑菌圈法测试膜对枯草芽孢杆菌的抗菌性。结果表明:氧化高银最佳添加质量分数为0.5%,制备的膜具有抗菌性,且其水通量达 $97.39 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

关键词:醋酸纤维素;氧化高银;相转化法;抗菌性

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0140-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.034

Preparation and properties of divalent silver oxide cellulose acetate membrane

LIU Fang, LI Qiao-ling*

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The divalent silver oxide powder is synthesized by liquid phase oxidizing sedimentation method, and then used to prepare divalent silver oxide cellulose acetate membrane through phase inversion. The effect of the concentration of divalent silver oxide on the separation and antibacterial properties of membranes is studied. The structure of the divalent silver oxide is characterized by X-ray diffraction (XRD), and the morphology of membrane is characterized by SEM. The results indicate that with the optimal amount of oxidized silver (0.5%), the corresponding membrane possesses good antibacterial properties and has water flux of $97.39 \text{ L}/\text{m}^2 \text{ h}$.

Key words: cellulose acetate; divalent silver oxide; phase inversion method; antibacterial property

膜分离技术广泛应用于食品、化工、制药产品的分级与浓缩、饮用水净化、废水处理及溶剂回收等领域^[1-3]。膜分离技术的核心是膜材料,膜材料的性质与膜分离性能有直接的联系,膜材料主要有醋酸纤维素类、聚酰胺类和聚砜类。醋酸纤维素(CA)又称纤维素乙酸酯,是一类亲水性膜材料,具有抗污染性能好,选择性高,耐氯性好,制膜工艺简单等优点,但醋酸纤维素膜(CA膜)存在不耐高温、不耐高压以及使用寿命短等缺点^[4-9]。

近年来,科研工作者们开展了不同用途的改性醋酸纤维素膜的研制工作,将各种如分子筛、碳纳米管、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等无机纳米材料添加到高分子膜中,并研究了复合膜的性能^[10]。目前,未见将氧化高银作为添加剂添加到醋酸纤维素膜中的报道。氧化高银除了具有 Ag^+ 的抗菌机理外,由于其电极电势极高,因此具有很强的氧化作用。在光的作用下,能够使其周围空间产生活性氧 O^{2-} 和氢

氧自由基,他们具有很强的氧化还原作用,从而使其能非常有效地抑制或杀灭细菌^[11]。

笔者将氧化高银和醋酸纤维素进行共混,以丙酮和N-甲基吡咯烷酮为混合溶剂,通过调节2种物质的体积比,制得含不同质量分数的氧化高银的氧化高银醋酸纤维素复合膜。

1 实验部分

1.1 主要试剂

试剂:醋酸纤维素(CP级)、丙酮(AR级)、N-甲基吡咯烷酮(AR级)、聚乙二醇400(PEG-400, AR级)、丙三醇(AR级)、NaOH(AR级)、 AgNO_3 (AR级)、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (AR级)、NaCl(CP级)、琼脂粉(CP级)、蛋白胨(CP级)、牛肉浸膏(CP级)、蒸馏水(CP级,自制)。

1.2 氧化高银的制备

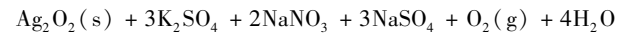
根据参考文献[12]中所述的制备方法制备氧

收稿日期:2015-09-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51272239);山西省留学基金资助项目(2014-重点6)

作者简介:刘方(1991-),女,硕士生,研究方向为有机膜的制备与性能研究,lcfang9@163.com;李巧玲(1965-),女,博士,研究方向为新型材料的制备和研究,通讯联系人,qiaoling@163.com。

化高银,即以 AgNO_3 为原材料, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂, NaOH 为沉淀剂,通过液相氧化沉淀法制备氧化高银。其反应方程式如下:



其中, $\text{S}_2\text{O}_8^{4-}$ 为强双电子氧化剂,生成的 Ag_2O_2 也为强氧化剂。

1.3 氧化高银醋酸纤维素复合膜的制备

按一定的共混比例分别称取定量的醋酸纤维素和氧化高银,置于 250 mL 的三口烧瓶中,加入一定体积比的丙酮与 *N*-甲基吡咯烷酮,再加入一定体积的 PEG-400,开启电动搅拌器,在 60℃ 的恒温水浴中匀速搅拌 6 h,充分混合,形成均相铸膜液;室温下,静置 24 h 使其脱泡,并用刮膜器在光滑的玻璃板上刮出一定厚度的氧化高银醋酸纤维素复合膜,放入去离子水中浸泡凝胶 1 h 后,放入 40℃ 的去离子水中进行热处理;30 min 后,再将复合膜在 50% 的丙三醇溶液中浸泡 4 h,沥干,保存备用。

以丙酮与 *N*-甲基吡咯烷酮为混合溶剂,PEG-400 为致孔剂,制备氧化高银和醋酸纤维素的共混复合膜,醋酸纤维素的质量分数为 17.5%,氧化高银在聚合物中的质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%。

1.4 表征与性能测试

利用日本公司生产的 D/max-rB 型 X 射线衍射仪分析样品相结构(Cu-K α 辐射,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,采用连续扫描,波长 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$;利用 SU-1500 型扫描电子显微镜(日立 Hitachi)观测氧化高银醋酸纤维素膜表面形貌,分辨率为 40Å,加速电压为 0.30~30 kV,样品台移动范围:X 方向为 80 mm,Y 方向为 40 mm,Z 方向为 5~50 mm;LRH-150 型智能生化培养箱,上海飞越实验仪器有限公司生产;室温下,将氧化高银醋酸纤维素膜放入膜性能评价仪中,有效膜面积为 24.63 m^2 ,在压力为 0.1 MPa 下测定规定时间内通过膜的水通量:

$$J = Q/At \quad (1)$$

式中, J 为水通量, $\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$; Q 为纯水透过量, L ; A 为膜有效面积, m^2 ; t 为收集纯水透过量所需的时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

氧化高银样品的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。图中各衍射峰与氧化高银标准 PDF 卡片(140646D)

相一致,衍射谱图中未见其他杂质物相衍射峰存在,故所制得的样品为较纯净的氧化高银粉末。

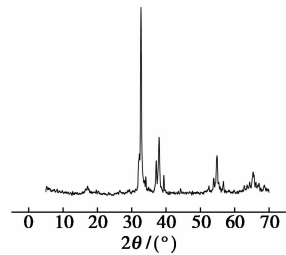


图 1 氧化高银粉末的 XRD 谱图

2.2 膜分离性能的分析

含不同质量分数氧化高银的氧化高银醋酸纤维素膜的分离性能如图 2 所示。由图 2 可知,随着氧化高银质量分数的增加,水通量在增加,当其质量分数达到 0.5% 时,水通量出现减小的趋势。这是因为当氧化高银添加量很少时,形成较致密的膜结构,随着氧化高银质量分数的增加,形成更大的孔和多孔结构;同时,随着溶剂(丙酮与 *N*-甲基吡咯烷酮)和非溶剂(去离子水)的相互转化使聚合物 CA 聚集形成核,随着扩散流的持续,核持续长大直至聚合物凝结^[13]。

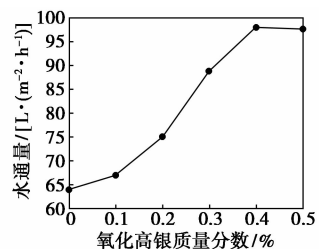
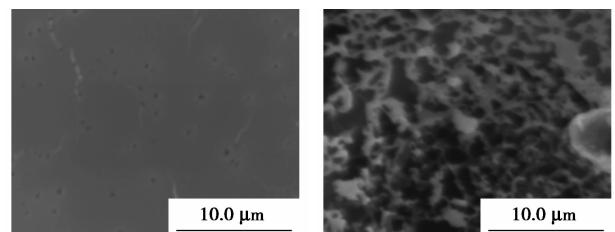


图 2 氧化高银质量分数对 CA 膜水通量的影响

2.3 SEM 分析

含氧化高银质量分数分别为 0 和 0.5% 的氧化高银醋酸纤维素膜的扫描电镜如图 3 所示。从图 3 中可知,当氧化高银添加量为 0 时,膜表面无大孔形成;当氧化高银添加量为 0.5% 时,膜表面有大孔形成,膜表面致密度增加,孔隙率减小。这说明氧化高银对大孔的生成有一定的控制作用。

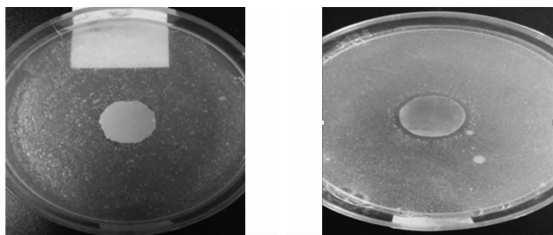


(a) 氧化高银质量分数为 0 (b) 氧化高银质量分数为 0.5%

图 3 氧化高银醋酸纤维素膜 SEM 图

2.4 抗菌性能分析

细菌在培养皿中能够迅速生长,但由于材料具有抗菌能力,细菌在样品的周围会出现1个明显的细菌禁止圈,即抑菌圈。该法适用于编织物、不织物和粉体抗菌性能的定性评价。样品的抗菌性能由抑菌圈的大小来评价,抑菌圈的直径越大,该材料的抗菌效果越好;反之,则表明该材料的抗菌效果越差^[14]。以枯草芽孢杆菌为杀菌对象,以醋酸纤维膜和氧化高银醋酸纤维素膜为抗菌剂原料,分别剪取相同面积的氧化高银醋酸纤维素膜和醋酸纤维膜。然后将其放在加入相同量的用牛肉膏蛋白胨培养的枯草芽孢杆菌培养基表面上,与其紧密相贴,在37℃恒温培养箱中放置24 h。氧化高银醋酸纤维素膜和醋酸纤维膜的抗菌实验如图4所示。由图4(a)可知,醋酸纤维素膜周围没有出现抑菌圈;由图4(b)可以看出,氧化高银醋酸纤维素膜周围出现抑菌圈,说明其具有抗菌性。



(a) 醋酸纤维素膜

(b) 氧化高银醋酸纤维素膜

图4 抑菌圈实验效果图

3 结论

将氧化高银添加到了铸膜液中,并采用相转化法成功地制备出氧化高银醋酸纤维膜;通过膜性能测试得出氧化高银最佳添加量为0.5%,且氧化高银有利于大孔的形成;抗菌实验结果表明,氧化高银醋酸纤维膜具有一定的抗菌性。

参考文献

[1] Ramzi Hadj Lajimi, Ezdine Ferjani, Mohamed Sadok Roudesli, *et al.* Effect of LbL surface modification on characteristics and performances of cellulose acetate nanofiltration membranes[J]. *Desalination*, 2011, 266: 78 - 86.

[2] Sidra Waheed, Adnan Ahmad, Shahzad Maqsood Khan, *et al.* Synthesis, characterization, permeation and antibacterial properties of cellulose acetate/poly ethylene glycol membranes modified with chitosan[J]. *Desalination*, 2014, 351: 59 - 69.

[3] Baixin Han, Dalun Zhang, Ziqiang Shao. Preparation and characterization of cellulose acetate/carboxymethyl cellulose acetate blend ultrafiltration membranes[J]. *Desalination*, 2013, 311: 80 - 89.

[4] Fan Zuwei, Xiao Changfa, Liu Hailiang, *et al.* Structure design and performance study on braid-reinforced cellulose acetate hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 486: 248 - 256.

[5] Delaine Meireles Gouvea, Regina Celia Santos Mendonça, Maryoris Lopez Soto, *et al.* Acetate cellulose film with bacteriophages for potential antimicrobial use in food packaging[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63: 85 - 91.

[6] Byeong-Uk Nam, Kyung-Deok Min, Younggon Son. Investigation of the nanostructure, thermal stability, and mechanical properties of polylactic acid/cellulose acetate butyrate/clay nanocomposites[J]. *Materials Letters*, 2015, 150: 118 - 121.

[7] Hossein Mahdavi, Taieb Shahalazade. Preparation, characterization and performance study of cellulose acetate membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 256 - 266.

[8] 刘登峰, 付登洲, 杨志远, 等. 醋酸纤维素-壳聚糖共混膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2008, 10(36): 75 - 77.

[9] Muhammad Zafar, Muddassir Ali, Shahzad Maqsood Khan, *et al.* Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures[J]. *Desalination*, 2012, 285: 359 - 365.

[10] 樊晋琼, 苏燕, 王铎. 二氧化钛聚酰胺正渗透复合膜的制备与表征[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.

[11] 刘波涛, 李巧玲. 纳米银、氧化高银的制备及其抗菌性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2012.

[12] 刘波涛, 李巧玲, 李春艳, 等. 纳米氧化高银的制备及抗菌性能[J]. *化工新型材料*, 2012, 40(3): 44 - 46.

[13] Reza Abedini, Seyed Mahmoud Mousavi, Reza Aminzadeh. A novel cellulose acetate (CA) membrane using TiO₂ nanoparticles: Preparation, characterization and permeation study[J]. *Desalination*, 2011, 277: 40 - 45.

[14] 孔彬彬, 郝鲁江, 于同立. 纳米抗菌材料抗菌作用及机理的研究进展[J]. *中国酿造*, 2008, 8: 1 - 2. ■