



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106807250 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201710038464.5

B01D 71/34(2006.01)

(22)申请日 2017.01.19

B01D 71/42(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01D 71/54(2006.01)

申请公布号 CN 106807250 A

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(43)申请公布日 2017.06.09

B01J 20/28(2006.01)

(73)专利权人 青岛大学

(56)对比文件

地址 266071 山东省青岛市市南区宁夏路
308号

CN 106215722 A, 2016.12.14,

CN 105483939 A, 2016.04.13,

专利权人 南京同君碳素新材料有限公司

CN 103485074 A, 2014.01.01,

CN 103481624 A, 2014.01.01,

(72)发明人 曲丽君 田明伟 周珍卉 马志友
朱士凤

CN 103774345 A, 2014.05.07,

审查员 李文娟

(51) Int. Cl.

B01D 69/12(2006.01)

B01D 69/02(2006.01)

B01D 67/00(2006.01)

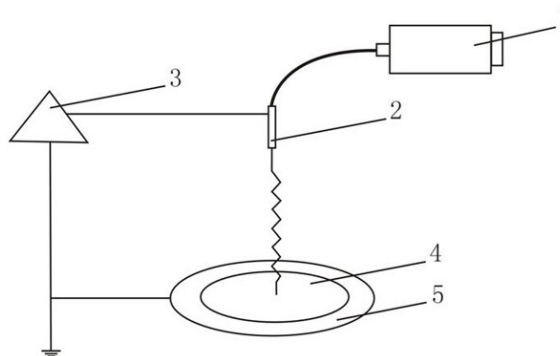
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,具体步骤包括:制备氧化石墨烯/二氧化硅复合物;将上述复合物、高分子聚合物溶解于溶剂中,制得纺丝溶液;制备氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料;制备无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤材料;再经烘干,得到氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜。本发明的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,该制备方法制得的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜,具备良好的过滤、吸附效果,具有防PM2.5雾霾、释放负离子、低温远红外、抗菌抑菌、抗紫外线等功能。



1. 一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

将无纺布基材平铺在内部接地的金属平板上,所述无纺布的面密度为30-75g/m²;

(2) 在反应容器中将氧化石墨烯、纳米二氧化硅按比例混合,在非中性条件下10-80℃搅拌反应1-15h,提取产物得到氧化石墨烯/二氧化硅复合物;

(3) 将氧化石墨烯/二氧化硅复合物、高分子聚合物溶解于溶剂中,搅拌至完全溶解,得到纺丝溶液,所述纺丝溶液的质量百分比浓度为0.5-20wt%;

(4) 将步骤(3)制得的纺丝溶液加入到注射泵内,控制环境湿度为20-60%,环境温度为20-50℃,使注射泵与喷丝头通过管道连接,使喷丝头置于平铺有无纺布的金属平板的上方,喷丝头与金属平板的间距为15-35cm,在喷丝头和金属平板之间施加高压电,使通过管道从注射泵到达喷丝头中的纺丝溶液,以0.1-3.5mL/h 的流量喷出氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维,氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维降落在金属平板表面的无纺布基材上,收集无纺布基材上的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维,得到氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料;

(5) 将负载了氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材从金属平板上取下,将另一层无纺布复合于负载了氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材上,形成无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤材料;

(6) 将步骤(5)制得的无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤材料静置1.5-2.5h后放入真空干燥箱,温度设置为10-30℃,烘干后再静置10-15h后,得到氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜。

2. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的高分子聚合物为聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸戊酸共聚酯中的任意一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中的溶剂为水、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N- 二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、甲酸、乙酸中的任意一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中氧化石墨烯、纳米二氧化硅的混合比例为4:3。

5. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中的高压电电压为20-50KV。

6. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的无纺布基材为丙纶无纺布、纺粘无纺布、针刺无纺布、水刺无纺布、纳米银离子无纺布、竹炭纤维无纺布中的任意一种或一种以上的组合。

7. 根据权利要求1所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(5)中的复合方法采用超声波粘合或热轧粘合中的一种。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)中制得的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合

纳滤膜的过滤效率为96%-99.66%。

一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及空气过滤技术领域,特别是涉及一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,我国汽车的拥有量迅猛增加及工业化的高速发展,导致空气质量恶化,雾霾天持续的时间越来越长,持续雾霾天气对人类健康及日常生活造成了极为严重的影响,并由此引发各种疾病,包括:哮喘、呼吸道感染、肺部感染等呼吸系统疾病,对人们的身体健康,特别是对儿童和老年人等免疫力较弱的群体,造成极其严重的影响。

[0003] 城市有毒颗粒物来源:汽车尾气,使用柴油的车子是排放细颗粒物的“重犯”,使用汽油的小型车虽然排放的是气态污染物,比如氮氧化物等,但碰上雾天,也很容易转化为二次颗粒污染物,加重雾霾;工业生产排放的废气,比如冶金、窑炉与锅炉、机电制造业,还有大量汽修喷漆、建材生产窑炉燃烧排放的废气;建筑工地和道路交通产生的扬尘等,都会加重雾霾,PM2.5俗称雾霾,又称为细颗粒物,现已成为现阶段人们最为关注的指标之一,它能较长时间悬浮于空气中,其在空气中含量浓度越高,就代表空气污染越严重,因此,开发高性能的过滤材料是行之有效的措施之一。

[0004] 静电纺丝法是化学纤维传统溶液干法纺丝和熔体纺丝的新发展,是当前纳米纤维等超细纤维制造最主要的方法。与传统的方法有着明显的不同,它将聚合物溶液或熔体带上几千至上万伏高压静电。这一技术的核心,是使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形,当电场力足够大时,聚合物液滴可克服表面张力形成喷射细流。然后经溶剂蒸发或熔体冷却而固化得到纤维状物质,因此这一过程称为静电纺丝。现有的静电纺纳米膜材料,尤其是静电纺纤维膜强度低,且制备高面密度的电纺膜缺乏经济性,因此使用单纯的纳米膜材料作为过滤材料使用时无法达到其最佳过滤效果且功能性差。此外,与常规非织造纤维滤料相比,静电纺纳米纤维膜为基材的过滤材料的机械强度很低,因此,将纳米纤维与非织造布复合,既可以保证滤料的机械强度及过滤性质,还可降低生产成本。

[0005] 静电纺纳米纤维直径细、比表面积大,由这种纤维形成的非织造布表现出优良的吸附性能,可用作吸附媒质,包覆活性炭、生物杀灭剂等,用这些纤维应用于口罩或空气过滤膜,能够高效地过滤并降解空气中的有害气体。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的缺陷或不足,本发明创新性地提出了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,该制备方法制得的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜,具备良好的过滤、吸附效果,具有防PM2.5雾霾、释放负离子、低温远红外、抗菌抑菌、抗紫外线等功能。

[0007] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0008] 一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0009] (1)将无纺布基材平铺在内部接地的金属平板上,所述无纺布的面密度为30-75g/m²;

[0010] (2)在反应容器中将氧化石墨烯、纳米二氧化硅按比例混合,在非中性条件下10-80℃搅拌反应1-15h,提取产物得到氧化石墨烯/二氧化硅复合物;

[0011] (3)将氧化石墨烯/二氧化硅复合物、高分子聚合物溶解于溶剂中,搅拌至完全溶解,得到纺丝溶液,所述纺丝溶液的质量百分比浓度为0.5-20wt%;

[0012] (4)将步骤(3)制得的纺丝溶液加入到注射泵内,控制环境湿度为20-60%,环境温度20-50℃,使注射泵与喷丝头通过管道连接,使喷丝头置于平铺有无纺织物的金属平板的上方,喷丝头与金属平板的间距为15-35cm,在喷丝头和金属平板之间施加高压电,使通过管道从注射泵到达喷丝头中的纺丝溶液,以0.1-3.5mL/h 的流量喷出氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维,氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维降落在金属平板表面的无纺布基材上,收集无纺布基材上的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米纤维,得到氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料;

[0013] (5)将负载了氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材从金属平板上取下,将另一层无纺布复合于负载了氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材上,形成无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤材料;

[0014] (6)将步骤(5)制得的无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳米膜过滤材料静置1.5-2.5h后放入真空干燥箱,温度设置为10-30℃,烘干后再静置10-15h后,得到氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜。

[0015] 优选的,所述步骤(3)中的高分子聚合物为聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙、聚羟基丁酸酯、聚羟基丁酸戊酸共聚酯中的任意一种或几种。

[0016] 优选的,所述步骤(3)中的溶剂为水、乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、甲酸、乙酸中的任意一种或几种。

[0017] 优选的,所述步骤(2)中氧化石墨烯、纳米二氧化硅的混合比例为4:3。

[0018] 优选的,所述步骤(4)中的高压电电压为20-50KV。

[0019] 优选的,所述步骤(1)中的无纺布基材为丙纶无纺布、纺粘无纺布、针刺无纺布、水刺无纺布、纳米银离子无纺布、竹炭纤维无纺布中的任意一种或一种以上的组合。

[0020] 优选的,所述步骤(5)中的复合方法采用超声波粘合或热轧粘合中的一种。

[0021] 优选的,所述步骤(6)中制得的氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的过滤效率为96%-99.66%。

[0022] 与现有技术方案相比,本发明的有益效果在于:

[0023] 本发明公开了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,该制备方法中,氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合,石墨烯具有优异的吸附性、低温远红外、抑菌、抗紫外等功能;二氧化硅有优异的释放负离子、抗菌抑菌、抗紫外等功能,静电纺丝膜具有优异的纳滤效果。氧化石墨烯是疏水性物质,在静电纺基材PAN、PU、PVDF等高

聚物溶液中易于团聚,将纳米二氧化硅与氧化石墨烯/高分子聚合物复合纳滤膜的制备,既可改善氧化石墨烯的分散性,同时可发挥氧化石墨烯优异的吸附性、低温远红外、抗菌抑菌、抗紫外和二氧化硅的释放负离子、抗菌抑菌、抗紫外等功能的协同作用,以及静电纺纳滤膜优异的过滤性能,使制备的复合纳滤膜具有防PM2.5雾霾、释放负离子、低温远红外、抗菌抑菌、抗紫外的功能。

[0024] 本发明的化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜,可以有效的防PM2.5雾霾、抗菌抑菌及汽车尾气等空气中的有害气体,该制备方法操作简单,工艺设备操作方便,所用原料价低廉,有利于产业化,可得到广泛应用。

附图说明

[0025] 图1是本发明制备方法涉及的静电纺丝装置的结构示意图;

[0026] 附图标记:

[0027] 1、注射泵;2、喷丝头;3、高压电;4、无纺布;5、金属平板。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0029] 实施例1:

[0030] 本发明公开了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0031] (1)将面密度为30g/m²无纺布基材平铺在内部接地的金属平板5上;

[0032] (2)在反应容器中将氧化石墨烯、纳米二氧化硅按比例混合,在非中性条件下10℃搅拌反应1h,提取产物得到氧化石墨烯/二氧化硅复合物;

[0033] (3)将高分子聚合物聚丙烯腈、氧化石墨烯/二氧化硅复合物混合比例为5:4溶解于甲醇、乙醇混合比例为3:1的溶剂中,搅拌至完全溶解,得到纺丝溶液,纺丝溶液的质量百分比浓度为8wt%;

[0034] (4)将步骤(3)制得的纺丝溶液加入到注射泵1内,控制环境湿度为20%,环境温度20℃,使注射泵1与喷丝头2通过管道连接,使喷丝头2置于平铺有无纺布4的金属平板5的上方,喷丝头2与金属平板5的间距为15cm,在喷丝头2和金属平板5之间施加20KV的高压电3,使通过管道从注射泵1到达喷丝头2中的纺丝溶液,以0.1mL/h 的流量喷出氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米纤维,氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米纤维降落在金属平板5表面的无纺布基材上,收集无纺布基材上的氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米纤维,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米膜过滤层材料;

[0035] (5)将负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材从金属平板5上取下,将另一层无纺布复合于负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材上,形成无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米膜过滤材料;

[0036] (6)将步骤(5)制得的无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳米膜过滤材料静置1.5h后放入真空干燥箱,温度设置为10℃,烘干后再静置10h后,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳滤膜,制得的氧化石墨烯/二氧化硅/聚丙烯腈复合纳滤膜的过滤效率为96%-99.66%。

[0037] 实施例2:

[0038] 本发明公开了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0039] (1)将面密度为50g/m²无纺布基材平铺在内部接地的金属平板5上;

[0040] (2)在反应容器中将氧化石墨烯、纳米二氧化硅按比例混合,在非中性条件下40℃搅拌反应8h,提取产物得到氧化石墨烯/二氧化硅复合物;

[0041] (3)将高分子聚合物聚偏氟乙烯、氧化石墨烯/二氧化硅复合物混合比例为5:4溶解于甲酸、乙酸混合比例为3:1的溶剂中,搅拌至完全溶解,得到纺丝溶液,纺丝溶液的质量百分比浓度为15wt%;

[0042] (4)将步骤(3)制得的纺丝溶液加入到注射泵1内,控制环境湿度为35%,环境温度为30℃,使注射泵1与喷丝头2通过管道连接,使喷丝头2置于平铺有无纺布4的金属平板5的上方,喷丝头2与金属平板5的间距为25cm,在喷丝头2和金属平板5之间施加35KV的高压电3,使通过管道从注射泵1到达喷丝头2中的纺丝溶液,以2mL/h 的流量喷出氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米纤维,氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米纤维降落在金属平板表面的无纺布基材上,收集无纺布基材上的氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米纤维,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米膜过滤层材料;

[0043] (5)将负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材从金属平板5上取下,将另一层无纺布复合于负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材上,形成无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米膜过滤材料;

[0044] (6)将步骤(5)制得的无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳米膜过滤材料静置2h后放入真空干燥箱,温度设置为20℃,烘干后再静置12h后,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳滤膜,制得的氧化石墨烯/二氧化硅/聚偏氟乙烯复合纳滤膜的过滤效率为96%-99.66%。

[0045] 实施例3:

[0046] 本发明公开了一种氧化石墨烯/二氧化硅/高分子聚合物复合纳滤膜的制备方法,具体包括以下步骤:

[0047] (1)将面密度为75g/m²无纺布基材平铺在内部接地的金属平板5上;

[0048] (2)在反应容器中将氧化石墨烯、纳米二氧化硅按比例混合,在非中性条件下80℃搅拌反应15h,提取产物得到氧化石墨烯/二氧化硅复合物;

[0049] (3)将高分子聚合物聚氨酯、氧化石墨烯/二氧化硅复合物混合比例为5:4溶解于甲酸、乙酸混合比例为3:1的溶剂中,搅拌至完全溶解,得到纺丝溶液,纺丝溶液的质量百分比浓度为20wt%;

[0050] (4)将步骤(3)制得的纺丝溶液加入到注射泵1内,控制环境湿度为60%,环境温度为50℃,使注射泵1与喷丝头2通过管道连接,使喷丝2头置于平铺有无纺布4的金属平板5的

上方,喷丝头2与金属平板5的间距为35cm,在喷丝头2和金属平板5之间施加50KV的高压电3,使通过管道从注射泵1到达喷丝头2中的纺丝溶液,以3.5mL/h 的流量喷出氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米纤维,氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米纤维降落在金属平板表面的无纺布基材上,收集无纺布基材上的氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米纤维,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米膜过滤层材料;

[0051] (5)将负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材从金属平板5上取下,将另一层无纺布复合于负载了氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米膜过滤层材料的无纺布基材上,形成无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米膜过滤材料;

[0052] (6)将步骤(5)制得的无纺布/氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳米膜过滤材料静置2.5h后放入真空干燥箱,温度设置为30℃,烘干后再静置15h后,得到氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳滤膜,制得的氧化石墨烯/二氧化硅/聚氨酯复合纳滤膜的过滤效率为96%-99.66%。

[0053] 以上所述仅为发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

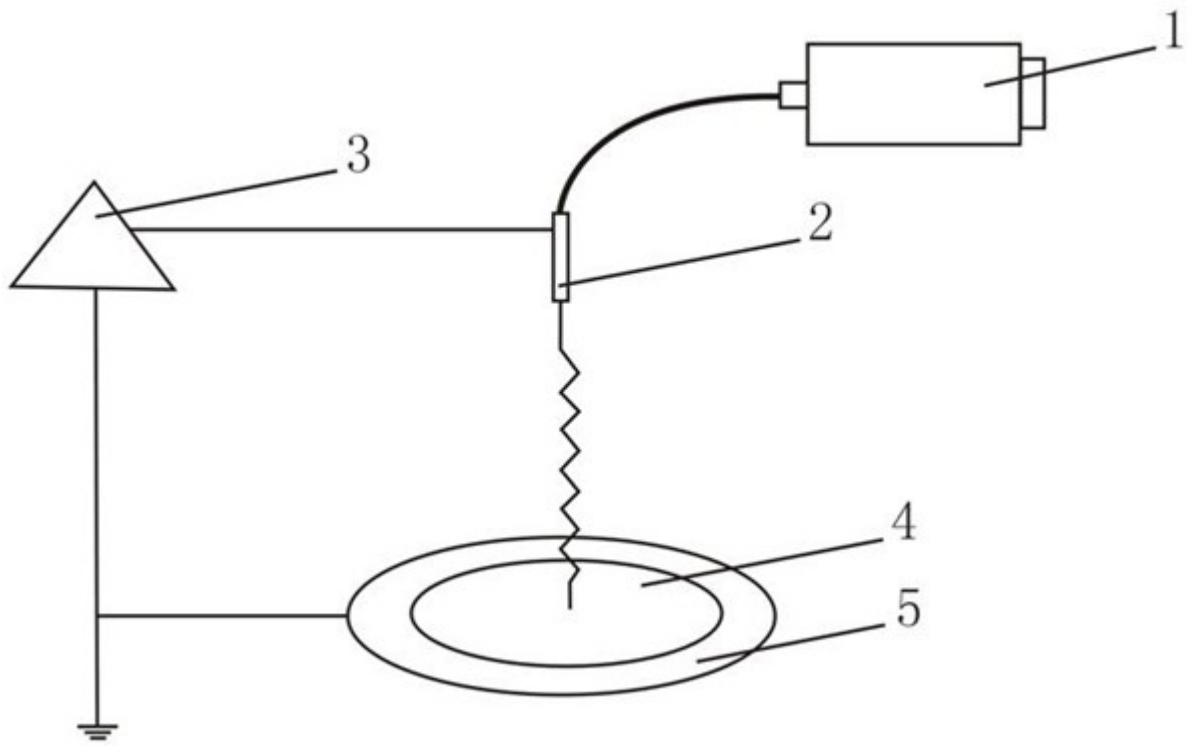


图1