



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112844074 A

(43) 申请公布日 2021.05.28

---

(21) 申请号 202110055856.9 *D01F 1/10* (2006.01)  
(22) 申请日 2021.01.15 *D01F 1/08* (2006.01)  
(71) 申请人 任国峰 *C02F 101/20* (2006.01)  
地址 063000 河北省唐山市路北区北新西  
道许庄小区德源里楼503楼5门401号  
(72) 发明人 任国峰 马立国 刘少华  
(74) 专利代理机构 上海尚象专利代理有限公司  
31335  
代理人 刘云  
(51) Int. Cl.  
*B01D 71/42* (2006.01)  
*B01D 69/08* (2006.01)  
*B01D 69/02* (2006.01)  
*B01D 67/00* (2006.01)  
*D01F 6/54* (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

---

(54) 发明名称

一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法,其原料包含:聚丙烯腈粉20%~50%,氧化石墨烯溶液0.1%~15%,改性剂0.1%~1%,致孔剂10%~20%,溶剂30%~60%;致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:(2-4):(1-2)的混合物。改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:(2-4):(3-5):(1-2)。本发明还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法。本发明制备的纤维膜强度高,过滤效率高,不仅能够去除水中悬浮颗粒物、重金属、胶体等还能够去除水中的细菌和病原体。

1. 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其特征在于,所述的中空纤维膜的原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈粉20%~50%,氧化石墨烯溶液0.1%~15%,改性剂0.1%~1%,致孔剂10%~20%,溶剂30%~60%;所述的致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:(2-4):

(1-2)的混合物。

2. 如权利要求1所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其特征在于,所述的氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;所述的氧化石墨烯的石墨烯是采用机械剥离法、液相剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法的方法制备的任意一种。

3. 如权利要求1所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其特征在于,所述的改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:(2-4):(3-5):(1-2)。

4. 如权利要求1所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其特征在于,所述的溶剂为DMF。

5. 一种如权利要求1~4中任意一项所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的方法包含:

步骤1,按比例称取各原料;

步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料;

步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,经过搅拌、超声,再加入聚丙烯腈粉、致孔剂,溶胀,然后升温,再进行搅拌,制备铸膜液;

步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过空气通道,再进入凝固浴,经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中;

步骤5,将步骤4所得的产物在水浴中进行两次拉伸,所得的膜丝经干燥,得到所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。

6. 如权利要求5所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤2中,称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为1%~15%。

7. 如权利要求5所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤3中,将功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃搅拌1~2h,制备铸膜液。

8. 如权利要求5所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤4中将铸膜液加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h。

9. 如权利要求5所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤5中,将产物分别在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~

4倍、2~3倍。

10. 如权利要求5所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其特征在于,所述的步骤5中,所得的膜丝进行干燥,膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

## 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯纤维膜及其制备方法,具体地,涉及一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 石墨烯是从石墨中剥离出来的单层碳原子材料,由碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构,它是人类已知的厚度最薄、质地最坚硬、导电性最好的材料。石墨烯具有优异的力学、光学和电学性质,结构非常稳定,迄今为止研究者尚未发现石墨烯中有碳原子缺失的情况,碳原子之间的链接非常柔韧,比钻石还坚硬,强度比世界上最好的钢铁还要高上100倍,如果用石墨烯制成包装袋,它将能承受大约两吨重的物品,几乎完全透明,却极为致密,不透水、不透气,即使原子尺寸最小的氦气也无法通过,导电性能好,石墨烯中电子的运动速度达到了光速的1/300,导电性超过了任何传统的导电材料,化学性质类似石墨表面,可以吸附和脱附各种原子和分子,还有抵御强酸强碱的能力。同时石墨烯还具有优异的抗菌功能,应用在净水中空纤维膜中,可有效避免细菌滋生,防止二次污染。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种石墨烯纤维膜及其制备方法,融合改性石墨烯,不仅能够过滤水中悬浮颗粒物、胶体、重金属颗粒,还能够阻隔细菌、病原体,同时发挥出石墨烯抗菌抑菌功能,避免水质二次污染,保证饮用水水质始终处于优质状态,保护人们身体健康。

[0004] 为了达到上述目的,本发明提供了一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其中,所述的中空纤维膜的原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉20%~50%,氧化石墨烯溶液0.1%~15%,改性剂0.1%~1%,致孔剂10%~20%,溶剂30%~60%;所述的致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:(2-4):(1-2)的混合物。

[0005] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其中,所述的氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;所述的氧化石墨烯的石墨烯是采用机械剥离法、液相剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法等方法制备的任意一种。

[0006] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其中,所述的改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:(2-4):(3-5):(1-2)。

[0007] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其中,所述的溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0008] 本发明还提供了上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的方法包含:步骤1,按比例称取各原料;步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料;步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,经过搅拌、超声,再加入聚丙烯腈粉、致孔剂,溶胀,然后升温,再进行搅拌,制备铸膜液;步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质,开始排料,采用干湿法

纺丝,纺出膜丝先经过空气通道,再进入凝固浴,经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中;步骤5,将步骤4所得的产物在水浴中进行两次拉伸,所得的膜丝经干燥,得到所述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。

[0009] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的步骤2中,称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为1%~15%。

[0010] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的步骤3中,将功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0011] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的步骤4中将铸膜液加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h。

[0012] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的步骤5中,将产物分别在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。

[0013] 上述的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其中,所述的步骤5中,所得的膜丝进行干燥,膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0014] 本发明提供的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法具有以下优点:

[0015] 本发明制备的石墨烯功能性中空纤维膜强度高,过滤效率高,其中膜孔径<0.01微米,不仅能够去除水中悬浮颗粒物、重金属、胶体等还能够去除水中的细菌和病原体,去除率达到99.9%,处理后水质完全复合国家饮用标准。

[0016] 本方法制备的功能性石墨烯中空纤维膜,工艺简单易操作,成本低廉,经济效益高,适合大规模工业化生产。

## 具体实施方式

[0017] 以下对本发明的具体实施方式作进一步地说明。

[0018] 本发明提供的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉20%~50%,氧化石墨烯溶液0.1%~15%,改性剂0.1%~1%,致孔剂10%~20%,溶剂30%~60%。

[0019] 优选地,致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:(2-4):(1-2)的混合物。

[0020] 氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;氧化石墨烯的石墨烯是采用机械剥离法、液相剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法等方法制备的任意一种。

[0021] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:(2-4):(3-5):(1-2)。

[0022] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0023] 本发明还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0024] 步骤1,按比例称取各原料;步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料;步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,经过搅拌、超声,再加入聚丙烯腈粉、致孔剂,溶胀,然后升温,再进行搅拌,制备铸膜液;步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过空气通道,再进入凝固浴,经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中;步骤5,将步骤4所得的产物在水浴中进行两次拉伸,所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。

[0025] 优选地,步骤2中,称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为1%~15%。

[0026] 步骤3中,将功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0027] 步骤4中将铸膜液加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h。

[0028] 步骤5中,将产物分别在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。

[0029] 下面结合实施例对本发明提供的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法做更进一步描述。

[0030] 实施例1

[0031] 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉49.8%,氧化石墨烯溶液0.1%,改性剂0.1%,致孔剂20%,溶剂30%。

[0032] 致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:2:1的混合物。

[0033] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:2:3:1。

[0034] 该氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;该氧化石墨烯的石墨烯是采用机械剥离法制备。

[0035] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0036] 本实施例还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0037] 步骤1,按比例称取各原料。

[0038] 步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料。

[0039] 称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为1%。

[0040] 步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃再进行搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0041] 步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除

不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h;

[0042] 步骤5,将步骤4所得的产物在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0043] 实施例2

[0044] 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉50%,氧化石墨烯溶液1%,改性剂0.8%,致孔剂11%,溶剂37.2%。

[0045] 致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:2.5:1的混合物。

[0046] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:2.5:3.5:1。

[0047] 该氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;该氧化石墨烯的石墨烯是采用液相剥离法制备的。

[0048] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0049] 本实施例还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0050] 步骤1,按比例称取各原料。

[0051] 步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料。

[0052] 称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为3%。

[0053] 步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃再进行搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0054] 步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h;

[0055] 步骤5,将步骤4所得的产物在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0056] 实施例3

[0057] 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉24.7%,氧化石墨烯溶液3%,改性剂0.3%,致孔剂12%,溶剂60%。

[0058] 致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:3:1.5的混合物。

[0059] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:3:4:1.5。

[0060] 该氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;该氧化石墨烯的石墨烯是采

用化学气相沉积法制备的。

[0061] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0062] 本实施例还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0063] 步骤1,按比例称取各原料。

[0064] 步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料。

[0065] 称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为8%。

[0066] 步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃再进行搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0067] 步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h;

[0068] 步骤5,将步骤4所得的产物在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0069] 实施例4

[0070] 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉30%,氧化石墨烯溶液7%,改性剂0.5%,致孔剂15%,溶剂47.5%。

[0071] 致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:3.5:2的混合物。

[0072] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:3.5:4.5:2。

[0073] 该氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;该氧化石墨烯的石墨烯是采用氧化还原法制备的。

[0074] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0075] 本实施例还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0076] 步骤1,按比例称取各原料。

[0077] 步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料。

[0078] 称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为12%。

[0079] 步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃再进行搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0080] 步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~

5h;

[0081] 步骤5,将步骤4所得的产物在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0082] 实施例5

[0083] 一种石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜,其原料按质量百分比计包含:聚丙烯腈(PAN)粉20%,氧化石墨烯溶液15%,改性剂1%,致孔剂10%,溶剂54%。

[0084] 致孔剂为无机盐、聚乙二醇、氰基丙烯酸乙酯按质量比为1:4:2的混合物。

[0085] 改性剂为聚乙二醇、十二烷基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、硅烷偶联剂的混合物,其质量比为1:4:5:2。

[0086] 该氧化石墨烯溶液通过氧化石墨烯和去离子水制备;该氧化石墨烯的石墨烯是采用机械剥离法或氧化还原法制备的。

[0087] 溶剂为DMF(二甲基甲酰胺)。

[0088] 本实施例还提供了该石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜的制备方法,其包含:

[0089] 步骤1,按比例称取各原料。

[0090] 步骤2,制备氧化石墨烯溶液,得到功能性石墨烯浆料。

[0091] 称取氧化石墨烯粉体,并分散于去离子水中,常温状态下搅拌20~40min,然后超声30~60min,得到功能性石墨烯浆料;氧化石墨烯粉体在去离子水中的质量浓度为15%。

[0092] 步骤3,将步骤2所得的功能性石墨烯浆料和改性剂加入DMF溶剂中,充分搅拌15~30min,再超声20~40min,然后加入聚丙烯腈粉、致孔剂,在40~60℃溶胀30~50min后,升温至70~80℃再进行搅拌1~2h,制备铸膜液。

[0093] 步骤4,将步骤3制得的铸膜液,加入到60~80℃的反应釜中,进行过滤、脱泡,去除不溶物、气泡和杂质等,开始排料,采用干湿法纺丝,纺出膜丝先经过长度为5~10cm的空气通道,再进入凝固浴;膜丝孔为圆环形,采用DMF/H<sub>2</sub>O梯度凝固浴,梯度质量比分别为(50~60):(35~40)、(50~55):(60~70);产物经水洗后,于室温下浸泡在去离子水萃取浴中2~5h;

[0094] 步骤5,将步骤4所得的产物在50~60℃、85~95℃的水浴中进行两次拉伸,拉伸倍数分别为3~4倍、2~3倍。所得的膜丝经干燥,得到石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜。膜丝内径为0.8~1.5mm,外径为2.1~2.5mm。

[0095] 本发明提供的石墨烯复合聚丙烯腈中空纤维膜及其制备方法,特征技术为向聚丙烯腈铸膜液中添加了一种功能性石墨烯浆料,该溶液含有一定浓度的致孔剂,该功能性石墨烯浆料体系能够很好的与聚丙烯腈铸膜液混合。本发明旨在利用石墨烯溶液制备和分散体系,以及聚丙烯腈中空纤维膜生产工艺,生产一种石墨烯聚丙烯腈中空纤维膜材料,该石墨烯中空纤维膜融合改性石墨烯,不仅能够过滤水中悬浮颗粒物、胶体、重金属颗粒,还能够阻隔细菌、病原体,同时发挥出石墨烯抗菌抑菌功能,避免水质二次污染,保证饮用水水质始终处于优质状态,保护人们身体健康。石墨烯中空纤维膜还能够大幅提高使用寿命,降低使用成本。

[0096] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的

多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。