



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105195028 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201510390457. 2

(22) 申请日 2015. 07. 03

(71) 申请人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民北路 2999 号

(72) 发明人 覃小红 姜莉华 张弘楠

(74) 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所 31233

代理人 黄志达

(51) Int. Cl.

B01D 69/12(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

B01D 71/06(2006. 01)

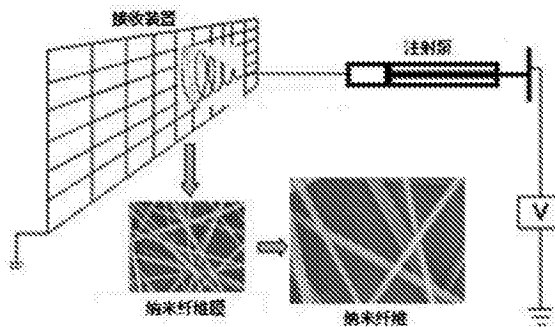
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,包括:将高分子聚合物溶于溶剂中,搅拌均匀,得到纺丝溶液,然后进行静电纺丝,得到纳米纤维膜;将上述纳米纤维膜与非织造布复合,得到非织造布/纳米膜/非织造布复合膜;将上述非织造布/纳米膜/非织造布复合膜进行粘合处理,即得。本发明的制备方法方便、快捷,得到的复合膜的强力变化范围在50N~60N之间,断裂伸长率在50%~75%之间,是纯纳米膜强力的60-70倍左右,乳化油截留率高达98.56%,高于PVDF商品超滤膜的97%,且纯水通量为4004L/(m²·h),适用于医药、食品、环保、生物工程等领域。



1. 一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,包括:

(1) 将高分子聚合物溶于溶剂中,搅拌均匀,得到纺丝溶液,然后进行静电纺丝,得到纳米纤维膜;

(2) 将上述纳米纤维膜与非织造布复合,得到非织造布/纳米膜/非织造布复合膜;

(3) 将上述非织造布/纳米膜/非织造布复合膜进行粘合处理,即得纳米纤维复合超滤膜。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中高分子聚合物为聚丙烯、聚芳酯、聚苯胺、聚己内酯、聚氨酯、聚砜、聚丙烯腈、聚天冬氨酸、聚氯乙烯、聚酰胺、聚苯乙烯、壳聚糖、聚偏氟乙烯、尼龙6中的一种或几种;溶剂为水、二甲基亚砜、甲酸、乙醇、甲醇、乙酸、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三氟乙酸、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、六氟异丙醇中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中纺丝溶液的质量百分浓度为6%~25%。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中静电纺丝的工艺为:电压为1~50KV,针头到接收模板距离为0.1~2m,喷丝头直径为1 μ m~2mm,纺丝速度为0.1~20mL/h,纺丝时间为8~10h,环境温度为20~60 $^{\circ}$ C,环境相对湿度为20~80%。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)中非织造布为熔喷、纺粘、针刺或水刺非织造布。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中粘合处理为超声波粘合、热轧粘合、平板硫化热粘合中的一种。

7. 根据权利要求6所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述超声波粘合的参数为:工作气压5~7Kg/cm²,振动频率为20~35KHz,输出轮的转速为0.1~2m/min。

8. 根据权利要求6所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述热轧粘合参数为:上下热轧辊之间的线压力为0.2~1MPa,上下热轧辊温度为90~105 $^{\circ}$ C,热轧速度为0.1~0.5m/min。

9. 根据权利要求6所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述平板硫化热粘合参数为:上下平板之间的线压力为9~18MPa,上下热轧辊温度为90~105 $^{\circ}$ C,处理时间为120s。

10. 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述纳米纤维复合超滤膜的强力变化范围在50N~60N之间,断裂伸长率在50%~75%之间,是纯纳米膜强力的60~70倍。

一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于过滤膜材料的制备领域,特别涉及一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法。

背景技术

[0002] 含油污水来源十分广泛,如石油化工、开采、机械加工、皮革、纺织、食品等行业,并且排放量大,若直接排入水体,对自然生态平衡危害极大。对含油污水的传统处理方法有物理法、化学法、物理化学法和微生物法,但是传统的污水处理方法效率低、成本高并且存在二次污染。随着现代科技的发展,高分子膜材料越来越多地应用于污水处理,纳米纤维膜是其中最具有优势的一种。

[0003] 静电纺纳米纤维直径在亚微米和纳米之间,具有比表面积大、孔隙率高、制备过程简单等优点,纺制一定厚度的均匀纳米膜因具有高滤效、孔隙率高、轻薄等特点迅速引起人们的关注并很快应用到在生物医用、过滤材料、复合材料、电子、纳米传感器等领域。但纳米纤维膜的力学性能差是现今阻碍它广泛应用的巨大因素。

[0004] 已有很多学者针对纳米纤维膜强力弱问题展开大量研究,方法如下:共混粒子法,如加入 TiO_2 、 SiO_2 等, Shuai W. [Wang, S., et al. Applied Surface Science, 2013. 279:p. 150-158] 等研究表明在静电纺丝过程中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{POTS}$ 纳米粒子制备的纳米纤维膜具有超疏水性、超顺磁性、机械稳定性和耐酸性。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{POTS}/\text{PVDF}$ 质量比为 0.10:12 时,纳米膜的应力为是 3.53MPa,是 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{POTS}/\text{PVDF}$ 质量比为 0.30:12 的 4 倍以上;后处理,包括加热、热牵伸、预加张力、提高卷曲性、煅烧等, Y. H. D. [Ding, Y., et al. Ionics, 2009. 15(6):p. 731-734] 等研究表明 $\text{P}(\text{VDF}-\text{HFP})$ 静电纺纳米纤维膜随着温度从 25°C 升至 75°C , 纳米膜的断裂强度呈逐渐下降趋势,从 7MPa 下降至 2MPa 左右;制备取向纳米纤维膜, B. H. [He, B., et al. Textile Research Journal, 2012. 82(13):p. 1390-1395] 等研究表明 MWNTs/PMIA 纳米纤维膜断裂强度随着 MWNT 的加入而增加,当 MWNTs 质量比为 0.6% 时,纳米膜的断裂强度提高 86%;多种材料混纺;调节纺丝参数,包括温湿度、纺丝浓度、纺丝有机溶剂的选择等, J. P. [Pelipenko, J., et al. International Journal of Pharmaceutics, 2013. 456(1):p. 125-134] 等研究表明控制纺丝过程湿度变化,可以调节纳米纤维的直径,进而影响纳米膜力学性质;制备同轴或多轴复合纳米纤维膜等, Tijing [Tijing, L. D., et al. Current Applied Physics, 2013. 13(7):p. 1247-1255] 等研究表明双轴纯 PU 纳米纤维膜断裂强度比单轴的高 25%。

[0005] 这些方法在一定程度上解决纳米膜强力低的同时,也存在一定的不足之处。共混纺、后处理在略微改善纳米膜强度的同时,也会降低纳米膜的弹性,且由于共混粒子的加入,粒子的混合均匀性将会对纳米膜的性质及纺丝条件造成不良影响;取向纳米膜虽然能一定程度上提高沿纤维排列方向纳米膜力学性质,但是垂直向及 45° 等方向纳米膜的力学性质依旧很弱;混纺、调节纺丝参数、同轴或多轴复合纳米纤维膜等方式虽然能在一定程度

上提高纳米膜的力学性能,但是提高程度不足以克服纳米膜在应用上的缺陷,比如水过滤、油水分离等方面,纳米膜强力在 1N 左右,会极大削弱其使用寿命,缩小其应用领域。通过热轧制备复合滤料 [孙熙. 一种针刺 / 水刺与静电纺复合滤料制造方法 [P]. 中国专利: 201310036655. X, 2013-01-31], 可制备出高强度复合滤料。但具有高强度,兼具高截留率和纯水通量的纳米膜制备工艺却鲜有报道。

[0006] 常见有三种提高纳米膜强力和水处理性能的方法,一是有机 - 无机共混法,二是表面改性、接枝等,三是加入物质、增强处理等。Wei [Wei, Y., et al. Desalination, 2011. 27 2(1-3): p. 90-97] 等人研究了用相转化法制备 PVDF/TiO₂ 纳米网络复合超滤膜,研究发现,随着 TiO₂ 纳米粒子的加入,复合膜的热稳定性得到改善,动态接触角测试结果显示复合膜的亲水性提高,膜的强力和抗污染性等都有很好的改善。文献 [Wang, X., et al. Journal of Membrane Science, 2010. 356(1-2): p. 110-116] 采用静电纺制备了 PVA/PAN 纳米纤维复合膜,该复合膜是在静电纺 PAN 膜基底上静电纺一层很薄的 PVA 层,之后在戊二醇 / 丙酮溶液中对表层 PVA 进行水蒸气和化学交联处理,形成 PVA 的阻挡层。然后进行油 / 水乳液的过滤性能测试,结果显示,当操作压力为 0.3MPa 时,PVA/PAN 纳米纤维复合膜的水通量高达 2101L/(m²·h),截留率达到 99.5%。通过 PVA 交联制备纳米纤维复合超滤膜 [李从举等. 一种基于静电纺丝技术的纳米纤维复合超滤膜的制备方法 [P]. 中国专利: 201210140415. X, 2012-05-08], 该复合超滤膜表面含有大量的亲水性基团和活性基团,具有很好的力学性能和耐污染性能,但该超滤膜通量仅在 200L/(m²·h) 左右。文献 [Cao, X., et al. Desalination, 2013. 316: p. 120-126] 研究了双层 PAN 静电纺膜,对其加入选择性氧化黄麻纤维素纳米晶须进行增强处理,该膜的力学性能优越,对 7 ~ 40nm 的粒子有很好的过滤效率,可广泛应用于饮用水和工业废水处理。但这些方法对纳米膜强力提高有限,且得到的纳米膜的纯水通量偏低。

[0007] 但是,关于通过超声波或热轧或平板硫化热粘合制备非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜来提高纳米膜强力,且使得制备得的纳米膜具有高截留率、高纯水通量的方法则鲜有报道。将改性壳聚糖经过静电纺丝制备纳米纤维膜并与无纺布、超薄分离层复合制备超滤膜 [赵志国等. 改性壳聚糖复合静电纺丝纳米纤维的复合超滤膜及其制备方法 [P]. 中国专利: 201110309966. X, 2011-10-13], 该过滤膜具有高水通量、高截留效率、低污染、耐酸碱等特性,但该过滤膜通量在 100L/(m²·h) 左右,蛋白质截留效率仅为 82.2%。通过在纺丝液加入各种组分制备高强度纳米改性超滤膜 [王北福. 高强度纳米改性超滤膜及其制备方法 [P]. 中国专利: 201310251741. 2, 2013-06-21], 具有较高的孔隙率,但该专利纳米膜纯水通量也在 200L/(m²·h) 左右,截留率不到 70%,断裂强力大于 11.56N,仍偏低。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是提供一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,本发明方法所用的粘合工艺简单、快捷、无需复杂加工,可以方便、快捷、廉价地制备出高强度纳米纤维膜;本发明的制备方法方便、快捷,得到的纳米纤维膜具有强力高、弹性好、含油污水截留率高和纯水通量高的优点,这将打破纳米膜在应用中强力低的缺陷,推动纳米材料的市场化进程,推动纳米材料在生物医用、过滤材料、复合材料、电子、纳米传感器等领域应用的

进一步拓展。

[0009] 本发明的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,包括:

[0010] (1) 将高分子聚合物溶于溶剂中,搅拌均匀,得到纺丝溶液,然后进行静电纺丝,得到纳米纤维膜;

[0011] (2) 将上述纳米纤维膜与非织造布复合,得到非织造布/纳米膜/非织造布复合膜;

[0012] (3) 将上述非织造布/纳米膜/非织造布复合膜进行粘合处理,即得纳米纤维复合超滤膜。所述步骤(1)中高分子聚合物为聚丙烯、聚芳酯、聚苯胺、聚己内酯、聚氨酯、聚砜、聚丙烯腈、聚天冬氨酸、聚氯乙烯、聚酰胺、聚苯乙烯、壳聚糖、聚偏氟乙烯、尼龙6中的一种或几种;

[0013] 所述步骤(1)中溶剂为水、二甲基亚砷、甲酸、乙醇、甲醇、乙酸、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、三氟乙酸、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷、六氟异丙醇中的一种或几种。

[0014] 所述步骤(1)中纺丝溶液的质量百分浓度为6%~25%。

[0015] 所述步骤(1)中静电纺丝的工艺为:电压为1~50KV,针头到接收模板距离为0.1~2m,喷丝头直径为1 μ m~2mm,纺丝速度为0.1~20mL/h,纺丝时间为8~10h,环境温度为20~60 $^{\circ}$ C,环境相对湿度为20~80%。

[0016] 所述步骤(2)中非织造布为熔喷、纺粘、针刺或水刺非织造布。

[0017] 所述步骤(3)中粘合处理为超声波粘合、热轧粘合、平板硫化热粘合中的一种。

[0018] 所述超声波粘合的参数为:工作气压5~7Kg/cm²,振动频率为20~35KHz,输出轮的转速为0.1~2m/min。

[0019] 所述热轧粘合参数为:上下热轧辊之间的线压力为0.2~1MPa,上下热轧辊温度为90~105 $^{\circ}$ C,热轧速度为0.1~0.5m/min。

[0020] 所述平板硫化热粘合参数为:上下平板之间的线压力为9~18MPa,上下热轧辊温度为90~105 $^{\circ}$ C,处理时间为120s。

[0021] 根据权利要求1所述的一种纳米纤维复合超滤膜的制备方法,其特征在于:所述纳米纤维复合超滤膜的强力变化范围在50N~60N之间,断裂伸长率在50%~75%之间,是纯纳米膜强力的60-70倍。

[0022] 纳米纤维复合超滤膜裁剪后进行含油污水过滤测试:

[0023] (1) 强力测试仪器采用YG065H型织物强力仪,试样夹持长度为200mm,拉伸速度100mm/min,每一样品测5个数据.测试环境温度为20 $^{\circ}$ C,湿度为65%。

[0024] (2) 复合膜的含油污水测试参数为:采用Model 8400型杯式过滤器进行死端过滤测试,将纳米纤维膜分别剪成面积为41.8cm²的圆形后放入超滤杯中,然后通入氮气0.2MPa预压0.5h后加压0.1MPa进行试验,超滤杯中转子的转速为300r/min。

[0025] (3) 复合膜的纯水通量测试:储液罐中通入去离子水,计算单位时间通过单位面积膜的水体积。

[0026] (4) 复合膜的乳化油截留率测试:配制质量浓度为1g/L的乳化油溶液,用搅拌器以20000r/min的转速搅拌3min。将配制的乳化油溶液放入储液罐中,经纳米纤维膜过滤1min后,取原液和过滤出的液体,用重铬酸钾滴定法测试两种液体的COD,计算截留率R值。

[0027] (5) 所述步骤 (5) 所述的复合膜的乳化油截留率高达 98.56%，纯水通量在 4004L/(m²·h) 以上。

[0028] 本发明通过静电纺丝制备纳米纤维膜，通过将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用一定的超声波或热轧或平板硫化热粘合工艺，制备高强度纳米材料，该粘合方式对静电纺纳米膜的破坏很小，既能改善纳米膜强力，又能使复合膜保持纳米纤维膜高截留率和高纯水通量的特点。

[0029] 本发明是采用超声波或热轧或平板硫化热粘合工艺制备出非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜，工艺简单、成本低廉，纳米膜强力提高显著，对含油污水过滤截留率高达 98.56%，纯水通量在 4004L/(m²·h) 以上，适用于医药、食品、环保、生物工程等领域。因此，本发明可以极大地促进静电纺纳米纤维膜在市场上的发展应用。

[0030] 有益效果

[0031] (1) 本发明所用的粘合工艺非常简单、快捷，无需复杂加工，可以方便、快速、廉价地制备出高强度纳米纤维膜；

[0032] (2) 本发明可以制备出较大面积的均匀的高强度纳米纤维膜 (30cm×30cm)；

[0033] (3) 本发明可通过控制粘合工艺，调控纳米膜与基布的粘合程度，在过滤、生物医用行业中，尤其对功能性产品的开发有非常好的助推作用；

[0034] (4) 本发明制备的纳米复合膜的强力变化范围在 50N ~ 60N 之间，断裂伸长率在 50% ~ 75% 之间，是纯纳米膜强力的 60 倍左右；

[0035] (5) 本发明制备的纳米复合膜的乳化油截留率高达 98.56%，纯水通量在 4004L/(m²·h) 以上。

附图说明

[0036] 图 1 是本发明制备图案化纤维所用的装置；

[0037] 图 2 中 A 为平板硫化热粘合纳米膜强力测试图；B 为热轧纳米膜的强力测试图；C 为平板硫化热粘合纳米膜的拉伸曲线；D 为热轧纳米膜的拉伸曲线；

[0038] 图 3 PAN 纳米纤维膜 SEM 及直径分布图，A、B 代表热轧处理后纳米膜，采用实施例 2 工艺制备的纳米膜，C、D 代表平板硫化热粘合处理后纳米膜，采用实施例 4 工艺制备的纳米膜，E、F 代表未经任何处理的纳米膜；其中 B 中的插图 of 热轧处理后纳米膜的直径分布图；D 中的插图 of 平板硫化热粘合处理后纳米膜的直径分布图；F 中的插图 of 未经任何处理的纳米膜的直径分布图；

[0039] 图 4 热轧与平板硫化热粘合方式制备的静电纺纳米膜 / 非织造布复合膜强力、强度，其中 (a) 热轧与平板硫化热粘合方式制备的静电纺纳米膜 / 非织造布复合膜强力与伸长率，FP1 代表平板硫化热粘合温度为 100℃，FP2 代表平板硫化热粘合温度为 90℃，HR1 代表热轧温度为 100℃，HR2 代表热轧温度为 102℃，HR3 代表热轧温度为 104℃，HR4 代表热轧温度为 106℃；(b) 热轧与平板硫化热粘合方式制备的复合膜断裂强度。

[0040] 图 5 超滤装置图，其中 1、高纯氮气 2、减压阀 3、调节阀 4、储液罐 5、压力表 6、超滤杯 7、烧杯 8、电子天平。

具体实施方式

[0041] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。本发明中复合膜强力和含油污水过滤测试:

[0042] (1) 强力测试仪器采用 YG065H 型织物强力仪,试样夹持长度为 200mm,拉伸速度 100mm/min,每一样品测 5 个数据。测试环境温度为 20℃,湿度为 65%。

[0043] (2) 复合膜的含油污水测试参数为:采用 Model 8400 型杯式过滤器进行死端过滤测试,将纳米纤维膜分别剪成面积为 41.8cm²的圆形后放入超滤杯中,然后通入氮气 0.2MPa 预压 0.5h 后加压 0.1MPa 进行试验,超滤杯中转子的转速为 300r/min。

[0044] (3) 复合膜的纯水通量测试:储液罐中通入去离子水,计算单位时间通过单位面积膜的水体积。

[0045] (4) 复合膜的乳化油截留率测试:配制质量浓度为 1g/L 的乳化油溶液,用搅拌器以 20000r/min 的转速搅拌 3min。将配制的乳化油溶液放入储液罐中,经纳米纤维膜过滤 1min 后,取原液和过滤出的液体,用重铬酸钾滴定法测试两种液体的 COD,计算截留率 R 值。

[0046] 实施例 1

[0047] 将 1.4g 聚丙烯腈溶于 8.6g 的 N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌 8h 至完全溶解,得到浓度为 14% (克/克) 的聚丙烯腈 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液。选用 10ml 的注射器,0.5mm 内径的针头,抽取聚丙烯腈 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液,固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺,参数为:电压 13KV,接收距离 20cm,注射速率为 0.3ml/h,环境温度为 25℃,环境相对湿度为 45%。

[0048] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用超声波粘合工艺,制备高强度纳米材料,超声波粘合参数为工作气压 6Kg/cm²,振动频率为 30KHz,输出轮的转速为 0.2m/min。表 1 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0049] 实施例 2

[0050] 将 1.2g 聚丙烯腈溶于 8.8g 的 N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌 8h 至完全溶解,得到浓度为 12% (克/克) 的聚丙烯腈 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液。选用 10ml 的注射器,0.5mm 内径的针头,抽取聚丙烯腈 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液,固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺,参数为:电压 12KV,接收距离 20cm,注射速率为 0.6ml/h,环境温度为 25℃,环境相对湿度为 55%。

[0051] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用热轧粘合工艺,制备高强度纳米材料,热轧粘合参数为上下热轧辊之间的线压力为 0.2MPa,上下热轧辊温度为 100℃,热轧速度为 0.2m/min。表 2 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0052] 实施例 3

[0053] 将 1.4g 聚偏氟乙烯溶于 8.6g 的 N,N-二甲基甲酰胺中,搅拌 8h 至完全溶解,得到浓度为 14% (克/克) 的聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液。选用 10ml 的注射器,0.5mm 内径的针头,抽取聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液,固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺,参数为:电压 13KV,接收距离 20cm,注射速率为

0.6ml/h, 环境温度为 25℃, 环境相对湿度为 45%。

[0054] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用平板硫化热粘合工艺, 制备高强度纳米材料, 平板硫化热粘合参数为上下平板之间的线压力为 11MPa, 上下热轧辊温度为 90℃, 处理时间为 120s。表 3 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0055] 实施例 4

[0056] 将 0.7g 聚偏氟乙烯和 0.7g 聚丙烯腈溶于 8.6g 的 N,N-二甲基甲酰胺中, 搅拌 8h 至完全溶解, 得到浓度为 14% (克 / 克) 的聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液。选用 10ml 的注射器, 0.5mm 内径的针头, 抽取聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液, 固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺, 参数为: 电压 12KV, 接收距离 15cm, 注射速率为 0.4ml/h, 环境温度为 25℃, 环境相对湿度为 40%。

[0057] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用平板硫化热粘合工艺, 制备高强度纳米材料, 平板硫化热粘合参数为上下平板之间的线压力为 13MPa, 上下热轧辊温度为 95℃, 处理时间为 120s。表 4 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0058] 实施例 5

[0059] 将 1.4g 尼龙 6 溶于 8.6g 的浓度为 88% 的甲酸溶液中, 搅拌 8h 至完全溶解, 得到浓度为 14% (克 / 克) 的聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺 /N,N-二甲基乙酰胺纺丝液。选用 10ml 的注射器, 0.5mm 内径的针头, 抽取聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液, 固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺, 参数为: 电压 12KV, 接收距离 20cm, 注射速率为 0.8ml/h, 环境温度为 25℃, 环境相对湿度为 55%。

[0060] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用热轧粘合工艺, 制备高强度纳米材料, 热轧粘合参数为上下热轧辊之间的线压力为 0.3MPa, 上下热轧辊温度为 102℃, 热轧速度为 0.3m/min。表 5 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0061] 实施例 6

[0062] 将 2g 聚苯乙烯溶于 6g 的 N,N-二甲基甲酰胺和 2g 的四氢呋喃中, 搅拌 8h 至完全溶解, 得到浓度为 20% (克 / 克) 的聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺 / 四氢呋喃纺丝液。选用 10ml 的注射器, 0.5mm 内径的针头, 抽取聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺纺丝液, 固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺, 参数为: 电压 13KV, 接收距离 15cm, 注射速率为 0.3ml/h, 环境温度为 25℃, 环境相对湿度为 45%。

[0063] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用超声波粘合工艺, 制备高强度纳米材料, 超声波粘合参数为工作气压 $7\text{Kg}/\text{cm}^2$, 振动频率为 30KHz, 输出轮的转速为 0.3m/min。表 6 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力和含油污水过滤测试数据。

[0064] 实施例 7

[0065] 将 1g 尼龙、0.5g 聚苯乙烯和 0.5g 聚丙烯腈溶于 6g 的 N,N-二甲基甲酰胺和 2g 的四氢呋喃中, 搅拌 8h 至完全溶解, 得到浓度为 20% (克 / 克) 的聚偏氟乙烯 /N,N-二甲基甲酰胺 / 四氢呋喃纺丝液。选用 10ml 的注射器, 0.5mm 内径的针头, 抽取聚偏氟乙烯 /

N, N- 二甲基甲酰胺纺丝液, 固定在微量注射泵上。通过如图 1 所示的静电纺丝装置进行电纺, 参数为: 电压 14KV, 接收距离 18cm, 注射速率为 0.5ml/h, 环境温度为 25℃, 环境相对湿度为 55%。

[0066] 将非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合后采用热轧粘合工艺, 制备高强度纳米材料, 热轧粘合参数为上下热轧辊之间的线压力为 0.4MPa, 上下热轧辊温度为 95℃, 热轧速度为 0.2m/min。表 7 是得到的非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜强力测试数据。

[0067] 表 1

[0068]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长率/%	屈服强力 /N	屈服伸长率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	46	2.24	50.125	31	26.9	97.32	4137
样品 2	49	2.70	52.635	28.7	27.34	98.21	4018

[0069] 注: 样品 1、2 为采用实施例 1 工艺制备的超声波粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0070] 表 2

[0071]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长率/%	屈服强力 /N	屈服伸长率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	50.6	5.58	67.5	31.8	55.09	96.53	4238
样品 2	50.2	5.70	59.635	28.6	37.21	98.47	4016

[0072] 注: 样品 1、2 为采用实施例 2 工艺制备的热轧粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0073] 表 3

[0074]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长率/%	屈服强力 /N	屈服伸长率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	51.2	5.83	68.9	32.8	55.21	92.17	5097
样品 2	49.4	5.54	59.28	28.8	47.46	94.39	4930

[0075] 注: 样品 1、2 为采用实施例 3 工艺制备的平板硫化热粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0076] 表 4

[0077]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长 率/%	屈服强力 /N	屈服伸长 率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	54.6	2.41	73.775	35.5	62.025	91.79	5431
样品 2	56.6	2.64	66.735	33.6	43.92	95.29	4238

[0078] 注:样品 1、2 为采用实施例 4 工艺制备的平板硫化热粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0079] 表 5

[0080]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长 率/%	屈服强力 /N	屈服伸长 率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	62.2	3.01	56.95	38	27.275	96.43	4632
样品 2	59.7	2.92	62.63	37.4	33.56	98.56	4004

[0081] 注:样品 1、2 为采用实施例 5 工艺制备的热轧粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0082] 表 6

[0083]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长 率/%	屈服强力 /N	屈服伸长 率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	51.1	2.61	64.33	37	47.26	98.51	4128
样品 2	52.4	2.84	65.74	39.6	43.78	98.23	4356

[0084]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长 率/%	屈服强力 /N	屈服伸长 率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	62.7	2.84	68.23	43.3	52.24	97.65	4673
样品 2	63.2	3.94	65.91	44.7	51.68	98.38	4019

[0085] 注:样品 1、2 为采用实施例 6 工艺制备的超声波粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

[0086] 表 7

[0087]

样品	强力/N	强度 /MPa	断裂伸长 率/%	屈服强力 /N	屈服伸长 率/%	截留率/%	纯水通量 /L/(m ² ·h)
样品 1	51.1	2.61	64.33	37	47.26	98.51	4128
样品 2	52.4	2.84	65.74	39.6	43.78	98.23	4356

[0088] 注:样品 1、2 为采用实施例 7 工艺制备的热轧粘合非织造布 / 静电纺纳米纤维膜 / 非织造布复合膜。

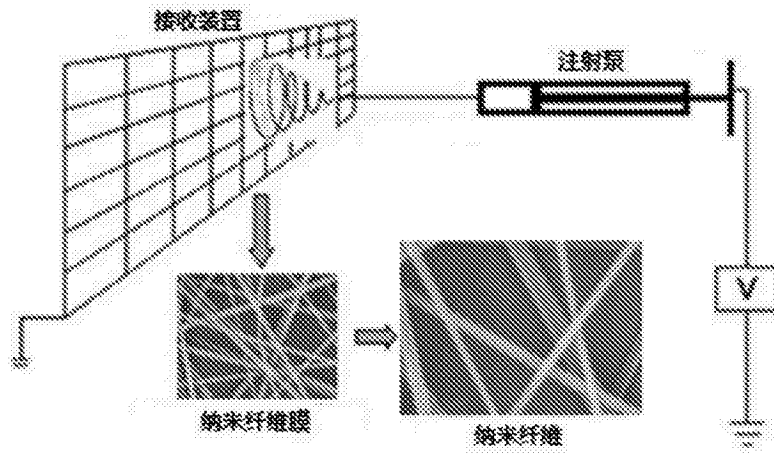


图 1

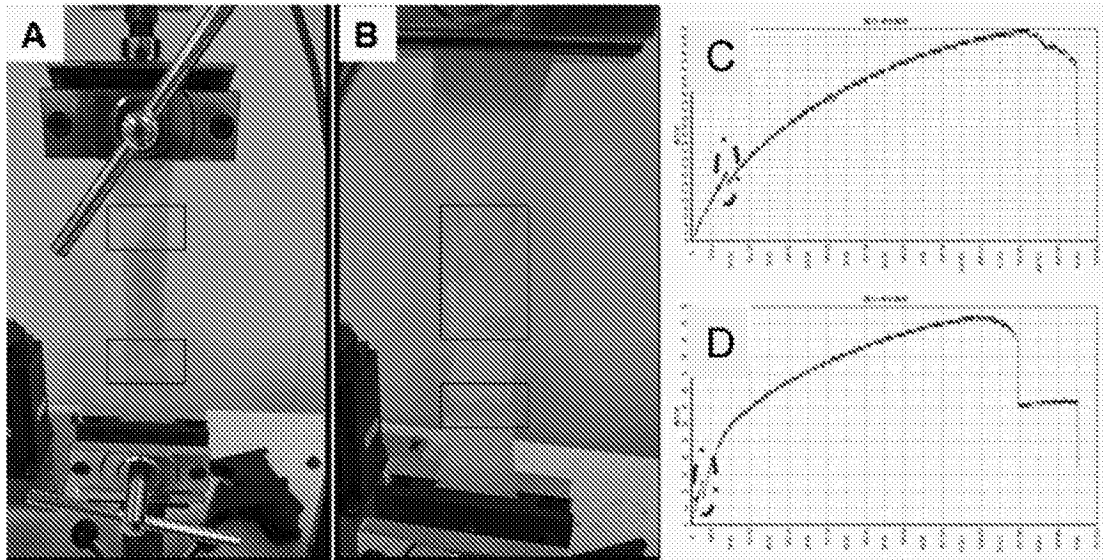


图 2

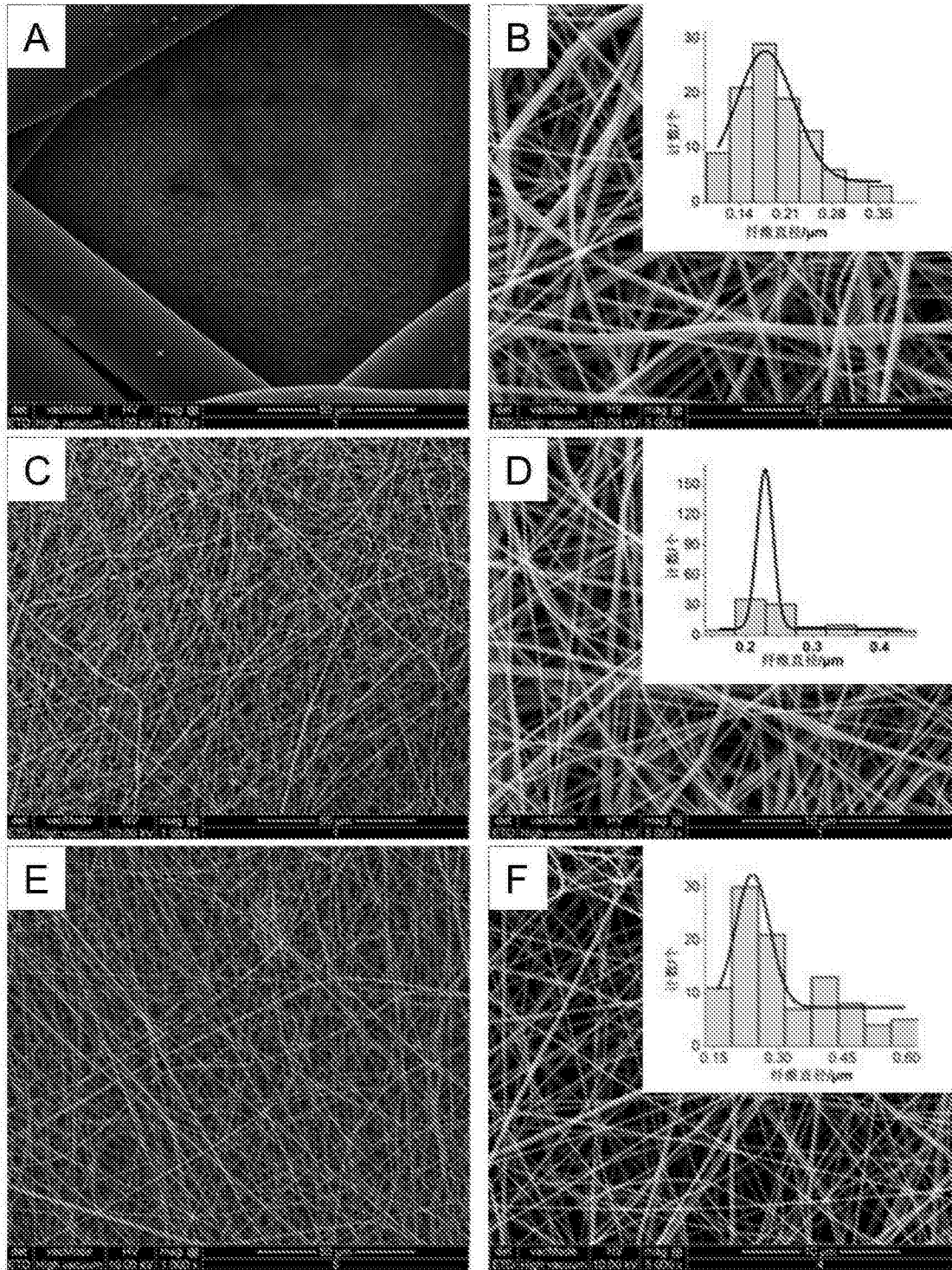


图 3

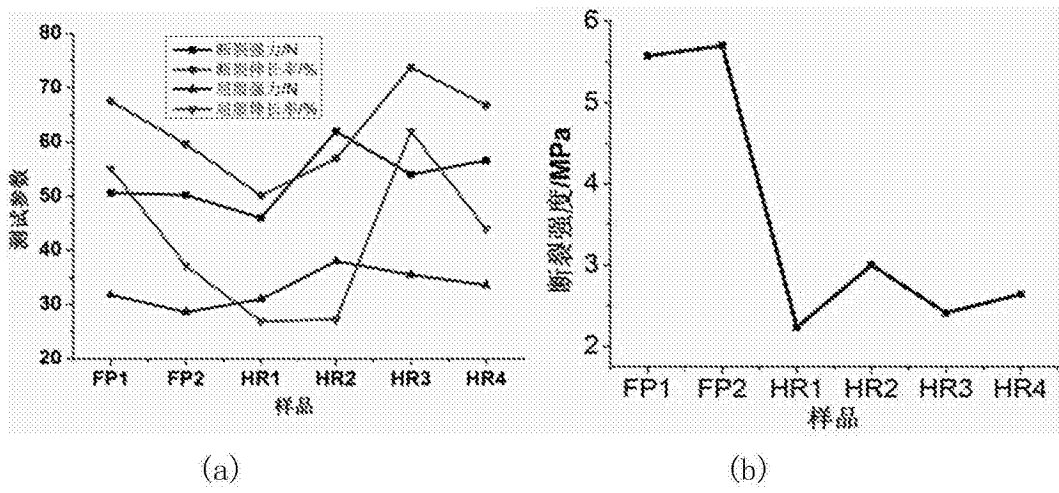


图 4

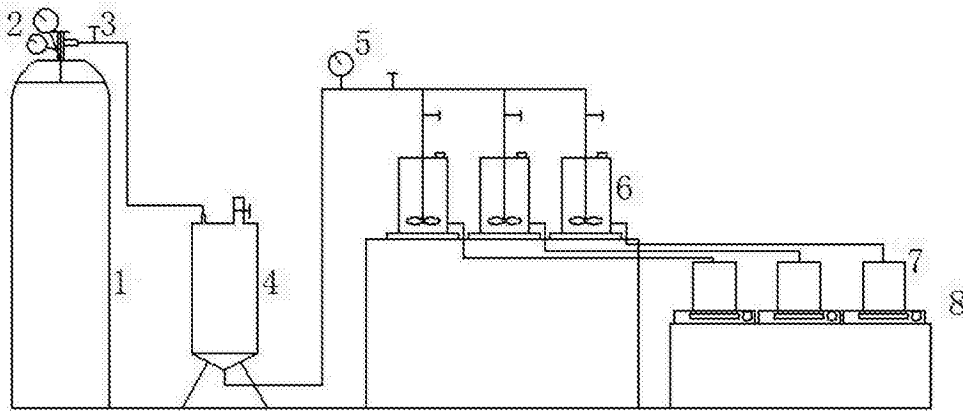


图 5