



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105214509 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201510660507.4

(22)申请日 2015.10.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105214509 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(73)专利权人 湖北聚孚膜科技有限公司

地址 433000 湖北省仙桃市袁市路442号

(72)发明人 曾玉梅 张文杰 周炎超

(51)Int.Cl.

*B01D 69/10*(2006.01)

*B01D 71/34*(2006.01)

*B01D 67/00*(2006.01)

审查员 吴辉燃

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种高强度中空纤维过滤膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。本发明的高强度中空纤维过滤膜与普通的带内衬增强的中空纤维过滤膜相比具有更好的表层粘附性能,表层不容易破损,耐物理破坏能力大幅增加。解决了传统中空纤维过滤膜容易污染,使用寿命较短,用膜成本高的问题。

1. 一种高强度中空纤维过滤膜,其特征在于,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面;所述的高强度中空纤维过滤膜的内压破坏水压大于0.6Mpa;所述的过滤层由包括以下重量份的组分制成:

聚偏二氟乙烯:	15~25份
邻苯二甲酸二丁酯:	0.2~5份
氯化锂:	0.01~0.1份
聚乙烯脱水山梨醇单油酸酯:	0.2~2份
聚乙烯吡咯烷酮	2~10份
溶剂:	60~100份;

所述的粘附层由包括以下重量份的组分制成:

聚偏二氟乙烯:	8~15份
邻苯二甲酸二丁酯:	2~10份
聚乙烯醇	2~10份
偶联剂:	0.2~2份
溶剂:	100份;

所述的过滤层和粘附层中都分布有过滤孔;所述粘附层中过滤孔的孔径为过滤层中过滤孔的孔径的5~20倍;所述过滤层中过滤孔的孔径为0.005um~0.5um。

2. 根据权利要求1所述的一种高强度中空纤维过滤膜,其特征在于,所述过滤层中过滤孔的孔径为0.005um~0.01um或0.01~0.03um或0.1~0.3um。

3. 根据权利要求1所述的一种高强度中空纤维过滤膜,其特征在于,所述的聚偏二氟乙烯的重量份为16~22份;所述的聚乙烯吡咯烷酮选自PVPK15,PVPK30,PVPK60,PVPK90中的一种以上;所述的溶剂选自六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、N-甲基吡咯烷酮中的一种以上。

4. 根据权利要求1所述的一种高强度中空纤维过滤膜,其特征在于,所述的聚乙烯醇的分子量17万~30万,醇解度选自78%,88%,98%中的一种;所述的溶剂选自六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、N-甲基吡咯烷酮中的一种以上;所述的偶联剂选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷中的一种以上。

5. 根据权利要求1所述的一种高强度中空纤维过滤膜,其特征在于,所述的增强层为聚酰胺编织管或聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

6. 一种如权利要求1-5中任一所述的高强度中空纤维过滤膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按重量份配制

聚偏二氟乙烯:	15~25份,
邻苯二甲酸二丁酯:	0.2~5份
氯化锂:	0.01~0.1份
聚乙烯脱水山梨醇单油酸酯:	0.2~2份

聚乙烯吡咯烷酮： 2~10份  
溶剂： 60~100份，  
加入反应釜中，加热搅拌均匀，真空脱泡后制得过滤层原料；

(2) 按重量份配制

聚偏二氟乙烯： 8~15份  
邻苯二甲酸二丁酯： 2~10份  
聚乙烯醇 2~10份  
偶联剂： 0.2~2份  
溶剂： 100份，

加入反应釜中，加热搅拌均匀，真空脱泡后制得粘附层原料；

(3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具，从下侧拉出模具，在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料，涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型，经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

7. 根据权利要求6所述的高强度中空纤维过滤膜的制备方法，其特征在于，所述的步骤(1)中加热温度为60~80℃，搅拌时间为3~8小时；所述的步骤(2)中加热温度为50~70℃，搅拌时间为2~5小时；所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌桨搅拌，微波震动搅拌，或搅拌桨搅拌与微波震动搅拌相结合；所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道，孔道上从上到下设有两圈环状的出料口；当增强层从上到下通过孔道时，粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆，将增强层的浸润包覆起来，接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

## 一种高强度中空纤维过滤膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,具体涉及一种高强度中空纤维过滤膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着我国经济的不断发展,水资源的消耗和污染问题日益突出。我国水资源分布不均,北方水资源比较缺乏,除鼓励节约用水外,也应该对水资源进行回收再利用,提高水资源的利用效率。在水污染防治方面,由于多年的工业化进程中对环境水体保护的不够,目前国水体污染相当严重,数据显示我国河流长度有70%左右被污染,污染源主要来自工业生产排放的污水以及各种生活污水。

[0003] 在水污染防治以及水资源的回收再利用方面,和传统A0法相比,膜生物反应器(MBR)是一种高效的水资源回用与污水处理的方法。膜生物反应器中的核心原件为污水处理用过滤膜,主要包括帘式膜、平板膜、管式膜、卷式膜等。其中帘式膜主要采用中空纤维过滤膜作为过滤材料。

[0004] 中空纤维过滤膜的制备材料及方法较多。如3M公司在W0205/035641中公开了一种微孔PVDF膜和制造方法,采用热诱导相分离(TIPS)法,由聚偏二氟乙烯和成核剂制成微孔薄膜,该成型的微孔薄膜包括在至少一个方向上以拉伸比至少约1.0-1.1的取向。

[0005] 在增强型PVDF中空纤维过滤膜领域,由于增强材料多为PET内衬管,而PET内衬管与PVDF的相容性较差,长期使用过程中容易导致PVDF表层在薄弱部分剥离或脱落从而影响到整体的出水效果,严重的情况下,可导致过滤膜的提前报废。

[0006] 如能增强表层的PVDF材质与内衬管的粘结强度,将会提高增强型PVDF中空纤维过滤膜的使用寿命。这方面也有部分公司进行研究,通用电气公司在W02013/133926EN中公开了一种具有可相容的编织的支撑长丝的复合材料中空纤维膜,所述的过滤膜具有包括长丝的支撑结构,并涂布有涂料以产生聚合物膜层,该过滤膜主要通过编织物材料中增加PET/PVDF芯-鞘结构的长纱替代部分PET长纱,从而为增强膜提供较高的剥离强度。该技术方案首先需要制备PET/PVDF芯-鞘结构的长纱,制作工艺比较复杂,且未公开具体的制作方法,同时将两种不同种类的长纱进行一起编织的纺织工艺也比较复杂,表层的PVDF材质只与PET/PVDF芯-鞘结构的长纱的粘结性能较好,而与PET长纱的粘结性能并未得到改善,长时间使用过程中,同样存在表层脱落的风险。

[0007] 另一方面,现有的中空纤维过滤膜,不论是均质膜还是内衬管复合增强膜均存在内压破坏水压较低的问题,特别是内衬管复合增强膜,由于内衬管的材质与PVDF相容性较差,特别容易出现膜材质的薄弱点,从而使内衬管复合增强膜的内压破坏水压比均质膜更低。市面上大部分的内衬管复合膜由于内压破坏水压较低而较少使用水反冲洗程序,从而使得膜污染的速度加快,降低了中空纤维过滤膜的使用寿命。

[0008] 如能制备一种高强度中空纤维过滤膜,使膜的表层与内衬管的结合强度大幅提升,同时能提高中空纤维过滤膜的内压破坏水压将改善过滤膜的整体性能和使用寿命,从而降低污水处理企业的使用成本。

## 发明内容

[0009] 为解决现有技术中存在的上述技术问题,本发明的目的是提供一种高强度中空纤维过滤膜及其制备方法。

[0010] 本发明的技术方案如下:

[0011] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0012] 所述的粘附层将增强层包覆住,同时粘附层与过滤层具有较好的相容性,提高了增强层与过滤层之间的粘附力,从而提高产品的表面耐刮擦性能,和产品的内压破坏水压。

[0013] 经过测试,市面上同类产品的耐反冲洗能力较差,最高内压破坏水压仅为0.23MPa,本发明的产品内压破坏水压最高可达0.6MPa。

[0014] 优选的,所述的高强度中空纤维过滤膜的内压破坏水压大于0.4MPa,进一步优选的,所述的高强度中空纤维过滤膜的内压破坏水压大于0.6MPa。

[0015] 表面耐刮擦性能的提高,极大提高了高强度中空纤维过滤膜的使用寿命,而产品内压破坏水压的提高后,中空纤维过滤膜可以采用更大的水压进行反冲洗,使得中空纤维过滤膜上的过滤孔的堵塞情况能更好的恢复,从而大幅提高了中空纤维过滤膜的使用寿命。

[0016] 优选的,所述的过滤层和粘附层中都分布有过滤孔,且粘附层中的过滤孔的孔径为过滤层中过滤孔的孔径的2~100倍。

[0017] 优选的,优选的所述粘附层中过滤孔的孔径为过滤层中过滤孔的孔径的5~20倍。

[0018] 优选的,所述过滤层过滤孔的孔径为0.005um~0.5um,优选的,所述过滤层过滤孔的孔径为0.005~0.01或0.01~0.03或0.1~0.3。

[0019] 所述的高强度中空纤维过滤膜的通量为300~3500LMH,优选的,所述的高强度中空纤维过滤膜的通量为800~1200LMH。

[0020] 优选的,所述的过滤层由包括以下重量份的组分制成:

聚偏二氟乙烯: 15~25 份;

[0021] 邻本二甲酸二丁酯: 0.2~5 份;

氯化锂: 0.01~0.1 份;

聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯: 0.2~2 份;

[0022] 聚乙烯吡咯烷酮 2~10 份;

溶剂: 60~100 份。

[0023] 优选的,所述的聚偏二氟乙烯的重量份为16~22份;

[0024] 或所述的聚乙烯吡咯烷酮选自PVPK15,PVPK30,PVPK60,PVPK90中的一种或一种以上;

[0025] 或所述的溶剂选自六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、N-甲基吡咯烷酮中的一种或一种以上。

[0026] 优选的,所述的粘附层由包括以下重量份的组分制成:

聚偏二氟乙烯: 8~15 份;

邻本二甲酸二丁酯: 2~10 份;

[0027] 聚乙烯醇 2~10 份;

偶联剂: 0.2~2 份;

溶剂: 100 份。

[0028] 优选的,所述的聚乙烯醇的分子量17万~30万,醇解度选自78%,88%,98%中的一种;

[0029] 或所述的溶剂选自六甲基磷酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、N-甲基吡咯烷酮中的一种或一种以上;

[0030] 或所述的偶联剂选自乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、3-氨丙基三甲氧基硅烷中的一种或一种以上。

[0031] 进一步优选的,所述的偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷与乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷按重量比3:2的混合物。

[0032] 通过多次实验发现,其他条件不变,当偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷与乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷按重量比3:2进行混合使用时,相比只使用乙烯基三乙氧基硅烷,中空纤维过滤膜的内压破坏水压性能提高23.5%。

[0033] 优选的,所述的增强层为聚酰胺编织管或聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管。

[0034] 优选的,所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0035] 增强层为管状编织物,经过磨毛后,增强层的外表面会产生较多的细纤维绒毛,再经过放电处理后,增强层表面的细纤维绒毛处于蓬松状态,使得增强层与粘附层间有更大的接触面积,从而提高增强层与粘附层之间的结合力。

[0036] 上述的高强度中空纤维过滤膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0037] (1) 按重量份配制聚偏二氟乙烯8~20份、邻本二甲酸二丁酯0.2~5份、氯化锂0.01~0.1份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯0.2~2份、溶剂60~100份,加入反应釜中,加热搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0038] (2) 按重量份配制聚偏二氟乙烯4~8份、邻本二甲酸二丁酯2~10份、偶联剂0.2~2份、溶剂100份加入反应釜中,加热搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0039] (3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0040] 优选的,所述的步骤(1)中加热温度为60~80℃,搅拌时间为3~8小时。

[0041] 所述的步骤(2)中加热温度为50~70℃,搅拌时间为2~5小时。

[0042] 步骤(1)和步骤(2)中原料温度的控制可以控制过滤层和粘附层的孔径大小。

[0043] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌桨搅拌,微波震动搅拌,或搅拌桨搅拌与

微波震动搅拌相结合。

[0044] 搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合进行搅拌时,能提高反应速率,同时高效的祛除原料中的各种气体,使产品品质得到大幅提升。

[0045] 优选的,所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0046] 和现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0047] (1) 本发明的高强度中空纤维过滤膜与普通的带内衬增强的中空纤维过滤膜相比具有更好的表层粘附性能,表层不容易破损,耐物理破坏能力大幅增加。

[0048] (2) 本发明的高强度中空纤维过滤膜采用过滤层、粘附层和增强层三组分制备而成,粘附层将增强层完全包覆,解决了增强层与PVDF材质粘附性能差的问题,从而大幅提高了高强度中空纤维过滤膜的内压破坏水压,从而使MBR系统在运行过程中可以使用更大的反冲水压来消除膜污染,解决了传统中空纤维过滤膜容易污染,使用寿命较短,用膜成本高的问题。

[0049] (3) 本发明的高强度中空纤维过滤膜采用过滤层、粘附层和增强层三组分制备而成,通过配方和工艺的控制,使得过滤层具的过滤孔径较小主要起过滤作用,粘附层的过滤孔径较大,主要起水过滤通道、支撑过滤层的和提高过滤层与增强层粘结强度的作用,增强层主要起增加拉伸强度和提供支撑的作用,三者有机的结合在一起,使得本发明的高强度中空纤维过滤膜的综合性能大幅提高。

[0050] (4) 本发明的高强度中空纤维过滤膜的过滤孔孔径从过滤层表面到过滤层内部到粘附层逐层增大,形成较好的复合支撑体系,从而提高了高强度中空纤维过滤膜的耐外压和耐内压能力,在提高内压破坏水压的同时也提高了耐外压能力。

## 具体实施方式

[0051] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,实施例中除特殊说明外,含量均为重量份。

[0052] 实施例1

[0053] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0054] 所述的高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0055] (1) 按重量份配制聚偏二氟乙烯20份、邻本二甲酸二丁酯2.5份、氯化锂0.05份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯1.2份、聚乙烯吡咯烷酮6份、溶剂100份,加入反应釜中,加热到75℃,搅拌5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0056] (2) 按重量份配制聚偏二氟乙烯8份、邻本二甲酸二丁酯6份、聚乙烯醇6份、偶联剂0.8份、溶剂100份加入反应釜中,加热到60℃,搅拌3.5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0057] (3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出

模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0058] 其中,所述的溶剂为二甲基乙酰胺;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK60,所述的聚乙烯醇的分子量为25万,醇解度为88%,所述的偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷与乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷按重量比3:2的混合物;所述的增强层为聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0059] 所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0060] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合。

[0061] 搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合进行搅拌时,能提高反应速率,同时高效的祛除原料中的各种气体,使产品品质得到大幅提升。

[0062] 实施例2

[0063] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0064] 所述的高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0065] (1)按重量份配制聚偏二氟乙烯15份、邻本二甲酸二丁酯0.2份、氯化锂0.01份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯0.2份、聚乙烯吡咯烷酮2份、溶剂80份,加入反应釜中,加热到60℃,搅拌3小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0066] (2)按重量份配制聚偏二氟乙烯15份、邻本二甲酸二丁酯10份、聚乙烯醇10份、偶联剂2份、溶剂100份加入反应釜中,加热到50℃,搅拌2小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0067] (3)将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0068] 其中,所述的溶剂为六甲基磷酰胺;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK15,所述的聚乙烯醇的分子量为17,醇解度为78%,所述的偶联剂为乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷;所述的增强层为聚酰胺编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0069] 所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0070] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌浆搅拌。

[0071] 实施例3

[0072] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0073] 所述的高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0074] (1)按重量份配制聚偏二氟乙烯25份、邻本二甲酸二丁酯5份、氯化锂0.1份、聚氧



乙烯脱水山梨醇单油酸酯2份、聚乙烯吡咯烷酮10份、溶剂100份,加入反应釜中,加热到80℃,搅拌3~8小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0075] (2) 按重量份配制聚偏二氟乙烯8份、邻本二甲酸二丁酯2份、聚乙烯醇2份、偶联剂0.2份、溶剂100份加入反应釜中,加热到70℃,搅拌5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0076] (3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0077] 其中,所述的溶剂为二甲基甲酰胺;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK90,所述的聚乙烯醇的分子量为30万,醇解度为98%,所述的偶联剂为3-氨丙基三甲氧基硅烷;所述的增强层为聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0078] 所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0079] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为微波震动搅拌。

[0080] 实施例4

[0081] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0082] 所述的高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0083] (1) 按重量份配制聚偏二氟乙烯22份、邻本二甲酸二丁酯0.2份、氯化锂0.02份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯0.2份、聚乙烯吡咯烷酮5份、溶剂60份,加入反应釜中,加热到80℃,搅拌8小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0084] (2) 按重量份配制聚偏二氟乙烯10份、邻本二甲酸二丁酯5份、聚乙烯醇6份、偶联剂1.5份、溶剂100份加入反应釜中,加热到60℃,搅拌5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0085] (3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0086] 其中,所述的溶剂为N-甲基吡咯烷酮;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK15,所述的聚乙烯醇的分子量为28万,醇解度为78%,所述的偶联剂为乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷;所述的增强层为聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0087] 所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0088] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合。

[0089] 实施例5

[0090] 一种高强度中空纤维过滤膜,所述的过滤膜包括过滤层、粘附层和增强层,过滤层位于中空纤维的最外层,粘附层与过滤层相邻并将增强层包覆在粘附层里面。

[0091] 所述的高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0092] (1) 按重量份配制聚偏二氟乙烯18份、邻本二甲酸二丁酯3份、氯化锂0.1份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯2份、聚乙烯吡咯烷酮8份、溶剂100份,加入反应釜中,加热到80℃,搅拌5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0093] (2) 按重量份配制聚偏二氟乙烯14份、邻本二甲酸二丁酯8份、聚乙烯醇5份、偶联剂1份、溶剂100份加入反应釜中,加热到70℃,搅拌3小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得粘附层原料;

[0094] (3) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中依次在增强层材料的表面涂覆粘附层原料和过滤层原料,涂覆好粘附层原料和过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的高强度中空纤维过滤膜。

[0095] 其中,所述的溶剂为二甲基乙酰胺;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK30,所述的聚乙烯醇的分子量为17万,醇解度为98%,所述的偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷;所述的增强层为聚酰胺编织管;所述的增强层经过磨毛和静电放电设备处理,使增强材料表面的纤维处于蓬松状态。

[0096] 所述的模具上具有增强层纵向通过的孔道,孔道上从上到下设有两圈环状的出料口;当增强层从上到下通过孔道时,粘附层原料从上面一圈的环状出料口中挤出对增强层进行涂覆,将增强层的浸润包覆起来,接着过滤层原料从下面一圈的环状出料口中挤出对涂覆到粘附层的外表面。

[0097] 所述的步骤(1)和(2)中搅拌方式为搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合。

[0098] 对比实施例

[0099] 一种高强度中空纤维过滤膜,按以下步骤制得:

[0100] (1) 按重量份配制聚偏二氟乙烯20份、邻本二甲酸二丁酯2.5份、氯化锂0.05份、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯1.2份、聚乙烯吡咯烷酮6份、溶剂100份,加入反应釜中,加热到75℃,搅拌5小时,搅拌均匀,真空脱泡后制得过滤层原料;

[0101] (2) 将增强层材料从模具的上侧穿进模具,从下侧拉出模具,在模具中在增强层材料的表面涂覆过滤层原料,涂覆好过滤层原料的增强层出模具后进入冷却液中冷却定型,经过收卷装置收卷得到所述的中空纤维过滤膜。

[0102] 其中,所述的溶剂为二甲基乙酰胺;聚乙烯吡咯烷酮为PVPK60,所述的增强层为聚对苯二甲酸乙二醇酯编织管。

[0103] 所述的步骤(1)中搅拌方式为搅拌浆搅拌与微波震动搅拌相结合。

[0104] 对上述实施例中得到的产品进行性能测试,测试结果见表1:

[0105] 表1

实施例	纯水通量 (LMH)	过滤孔径 ( $\mu\text{m}$ )	粘附层孔径 ( $\mu\text{m}$ )	内压破坏水压 (MPa)	耐刮擦 性能
实施例 1	1800	0.1	0.8	0.52	很强
实施例 2	2200	0.2	0.4	0.44	很强
实施例 3	400	0.01	1.0	0.68	很强
实施例 4	480	0.02	0.7	0.62	很强
实施例 5	1300	0.03	0.5	0.55	很强
对比例	1700	0.1	/	0.16	差

[0107] 测试过程中,内压破坏水压测试方法为:在25℃温度下,用稳定的水压打入中空纤维过滤膜的内部,观察中空纤维过滤膜表面产生破坏性水柱时,所承受的压力。

[0108] 耐刮擦性能测试方法为用粗糙的塑料摩擦轮在中空纤维过滤膜的表面摩擦相同的时间,观察中空纤维过滤膜是否被破坏。

[0109] 其他测试项目与行业通用测试方法相同。

[0110] 从测试数据可以看出,没有粘附层的增强型中空纤维过滤膜的内压破坏水压仅0.16MPa,而本发明的高强度中空纤维过滤膜的内压破坏水压均大于0.4MPa。

[0111] 证明本发明中高强度中空纤维过滤膜的表面耐刮擦性能提高的同时,产品内压破坏水压也得到大幅的提高,中空纤维过滤膜可以采用更大的水压进行反冲洗,使得中空纤维过滤膜上的过滤孔的堵塞情况能更好的恢复,从而大幅提高了中空纤维过滤膜的使用寿命。

[0112] 以上所述实施例只是本发明的较佳实例,并非来限制本发明实施范围,故凡依本发明申请专利范围所述的原理所做的等效变化或修饰,均应在本发明专利申请范围内。