



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107596928 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201710948091.5

B01D 67/00 (2006.01)

(22) 申请日 2017.10.12

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102600733 A, 2012.07.25

申请公布号 CN 107596928 A

CN 104001428 A, 2014.08.27

CN 103432916 A, 2013.12.11

(43) 申请公布日 2018.01.19

CN 102600733 A, 2012.07.25

(73) 专利权人 天津工业大学

审查员 谭小敏

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72) 发明人 肖长发 闫静静 王纯 胡晓宇

陈明星 刘海亮 安树林

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务  
所(普通合伙) 12210

代理人 李济群

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

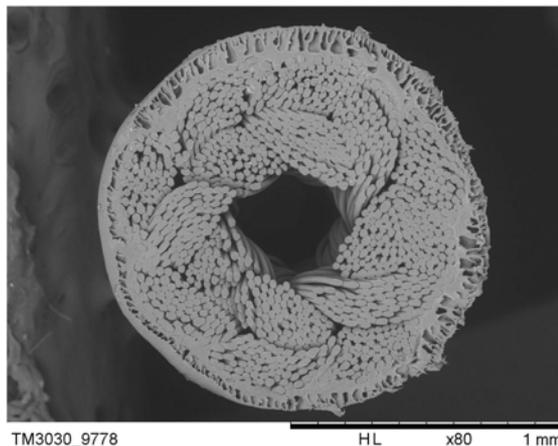
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜及其制备方法。该膜由同质纤维的中空管状增强体及均匀固化连接在所述增强体外表面的聚合物分离层构成,所述聚合物分离层由均匀涂覆在所述增强体外表面的聚合物分离层铸膜液固化获得,所述聚合物分离层铸膜液由质量分数组成为4~25%的PVDF树脂、5~20%的致孔剂和0~3%的无机粒子及52~91%的溶剂混合制成。该膜的制备方法为(1)制备PVDF纤维中空管状增强体;(2)配制PVDF聚合物分离层铸膜液;(3)制备同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。



1. 一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜,其特征在于:该膜由同质纤维的中空管状增强体及均匀固化连接在所述增强体外表面的聚合物分离层构成;所述中空管状增强体是PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物,所述中空管状增强体须进行预处理,所述PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态,备用;所述聚合物分离层由均匀涂覆在所述增强体外表面的聚合物分离层铸膜液固化获得,所述聚合物分离层铸膜液由质量分数组成为15~17%的PVDF树脂、10~15%的致孔剂和2~3%的无机粒子及65~73%的溶剂混合制成。

2. 一种权利要求1所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,该制备方法的工艺如下:

(1). 制备PVDF纤维中空管状增强体;所述中空管状增强体是PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物;所述PVDF纤维编织管是采用二维编织技术将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的中空编织管,编织锭数为8~32锭,编织节距为0.3~2mm;所述PVDF纤维管状针织物是采用钩编机将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的单层管状针织物,针号为10~20号,针筒选择12针;所述中空管状增强体须进行预处理:将所述PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态,备用;

(2). 配制PVDF聚合物分离层铸膜液;所述聚合物分离层铸膜液是由质量分数组成为15~17%的PVDF树脂、10~15%的致孔剂和2~3%的无机粒子,在60~90℃下混均于65~73%的溶剂中制成,各组分之和为100%,经3~5小时搅拌溶解,真空脱泡后,即得的均匀PVDF聚合物分离层铸膜液;所述致孔剂为水溶性高分子,选自平均分子量为600~20000的聚乙二醇和平均分子量为10000~100000的聚乙烯吡咯烷酮中的一种、或者它们工艺设计质量比的共混物;所述溶剂选自N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述无机粒子为氯化锂、二氧化硅和三氧化二铝中的至少一种;

(3). 制备同质纤维增强型PVDF中空纤维膜;将所述铸膜液通过喷丝头均匀地涂覆在PVDF纤维中空管状增强体的外表面;在绕丝辊的牵引下,经2~25cm长的空气浴后,浸入0~50℃的凝固浴中固化成形,即得到所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

3. 根据权利要求2所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,其特征在于:所述PVDF纤维长丝纤度为300~800D。

4. 根据权利要求2所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,其特征在于:所述PVDF聚合物分离层铸膜液的纺丝温度保持在60~80℃,导丝辊牵引速度为30~200m/h,凝固浴为N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或N-甲基吡咯烷酮四种有机溶剂中的至少一种的水溶液,有机溶剂的质量分数为0~50%。

## 一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及膜技术领域,特别是涉及一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 专利CN102600733A公开了一种同质增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备方法。即以熔融纺丝法制得强度优异的中空纤维基膜,基膜是增强型中空纤维膜,而后在此基膜表面均匀涂覆一层聚合物分离层。该同质增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的制备方法是熔融纺丝法。该膜的特点在于充分利用了同质材料良好的热力学相容性,具有优良的界面结合强度。但它不具备良好的抗弯折、抗拉伸和抗抖动等特性,力学性能有待进一步提高,并且其通量也不理想。

[0003] 目前对于增强型中空纤维膜的研究,采用较多的是长纤维及编织管增强法:如专利CN1695777A(李凭力等)就是通过将化纤长丝和铸膜液共挤出的方式,来提高聚偏氟乙烯中空纤维膜拉伸强度;后在此基础上进一步开发出了一种网状纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜制备方法(专利CN1864828A),先使合成纤维在所制得的中空纤维膜外部编织成网,然后再使外部包有合成纤维网的中空纤维浸入铸膜液中,从而制得网状纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜;专利US5472607、US7267872B2等是通过采用纤维编织管进行增强的。这些方法所得的膜孔径都较易控制,拉伸强度明显提高,但其均属异质增强型中空纤维膜。这种膜由于聚合物分离层与增强体为不同的物质组成,存在因界面结合状态不良而导致膜运行系统可靠性较差的隐患。在实际使用中,长时间高压力水流的压迫、冲击扰动,以及频繁清洗均会对膜丝产生很大的损害。主要表现在分离层与增强体之间的粘附力不够紧密,容易出现膜丝破裂或分离层与增强体相互剥离的现象,导致出水水质受到较大影响,严重制约膜产品的使用寿命和工业化推广应用,另外,采用异质材料增强,也会对后续的回收利用造成一定负担。

[0004] 为此,人们又采取了一系列改进方法:例如,为了增加纤维编织管和高分子铸膜液之间的粘结力,专利CN101357303A通过先在纤维编织管上涂覆一层含氟的硅烷偶联剂,然后再对其进行铸膜液涂覆,从而有效地增加聚合物和纤维编织管之间的界面结合力;专利CN102784566A通过对增强体采取预处理、预涂覆等手段制得预涂覆改性的中空编织管,然后在其表面均匀涂覆铸膜液,制备出一种具有高附着强度的异质增强聚偏氟乙烯中空纤维膜。但这些方法的生产工艺都较复杂,使得成本增高,生产过程中耗能增加,不利于连续化大规模生产,并且给后续的回收利用也带来诸多不便。

[0005] 专利CN104888621A提出一种对二维编织管进行低浓度PVDF溶液热处理的方案。该方案首先使用低浓度的聚偏氟乙烯溶液对编织管进行浸泡,渗透进管内侧后再在外层涂覆一层高浓度的铸膜液,从而得到一种编织管同质增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜。该方法虽然在一定程度上提高了膜的界面结合强度,但是其编织管和铸膜液仍是异质材料,并不属于真正意义上的同质纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜。

[0006] 在申请人的检索范围内,尚未见有关采用管状针织物作为同质纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜增强体的报道。针织物作为增强体具有壁薄、未填充系数大的特点,对于膜的界面结合强度和通量都具有一定的影响。并且以往中空纤维膜增强体结构的选择比较单一,不利于实际应用。

[0007] 在申请人的检索范围内,尚未见有关采用管状针织物作为同质纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜增强体的报道。针织物作为增强体具有壁薄、未填充系数大的特点,对于膜的界面结合强度和通量都具有一定的影响。选用管状针织物作为同质纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的增强体,不仅可以达到优异的界面结合状态,而且使同质纤维增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜的增强体种类多样化。

## 发明内容

[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜及其制备方法。该膜以PVDF纤维编织管或管状针织物为增强体,已固化的PVDF铸膜液为膜表面聚合物分离层。该制备方法制得的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜具有优异的力学性能及界面结合强度,表面涂膜可以较薄,支撑性好,层间无致密层,过滤阻力小,通量大,生产工艺简便,适用于工业化生产,并且后续回收利用方便,利于循环使用。

[0009] 本发明解决所述膜技术问题的技术方案是:设计一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜,其特征在于:该膜由同质纤维的中空管状增强体及均匀固连在所述增强体外表面的聚合物分离层构成,所述聚合物分离层由均匀涂覆在所述增强体外表面的聚合物分离层铸膜液固化获得,所述聚合物分离层铸膜液由质量分数组成为4~25%的PVDF树脂、5~20%的致孔剂和0~3%的无机粒子及52~91%的溶剂混合制成。

[0010] 本发明解决所述制备方法技术问题的技术方案是:设计一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,该制备方法的工艺如下:

[0011] (1). 制备PVDF纤维中空管状增强体;所述中空管状增强体是PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物;所述PVDF纤维编织管是采用二维编织技术将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的中空编织管;所述PVDF纤维管状针织物是采用钩编机将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的单层管状针织物;

[0012] (2). 配制PVDF聚合物分离层铸膜液;所述聚合物分离层铸膜液是由质量分数组成为4~25%的PVDF树脂、5~20%的致孔剂和0~3%的无机粒子,在60~90℃下混均于52~91%的溶剂中制成,各组分之和为100%,经3~5小时搅拌溶解,真空脱泡后,即得到均匀PVDF聚合物分离层铸膜液;所述致孔剂为水溶性高分子,选自平均分子量为600~20000的聚乙二醇和平均分子量为10000~100000的聚乙烯吡咯烷酮中的一种、或者它们工艺设计质量比的共混物;所述溶剂选自N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述无机粒子为氯化锂、二氧化硅和三氧化二铝中的至少一种;

[0013] (3). 制备同质纤维增强型PVDF中空纤维膜;将所述铸膜液通过喷丝头均匀地涂覆在PVDF纤维中空管状增强体的外表面;在绕丝辊的牵引下,经2~25cm长的空气浴后,浸入0~50℃的凝固浴中固化成形,即得到所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0014] 与现有技术相比,本发明制备方法采用同质纤维编织管或管状针织物增强的方法,即聚合物分离层材料与增强体中空纤维管状材料均为PVDF,解决了现有技术的中空纤

维膜增强体与分离层结合强度不高的问题,制备了真正意义上的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。所制备的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的内外层(聚合物分离层与增强体)具有良好的界面结合状态,力学性能优异(断裂强度>90MPa),通量大,可用于高压反冲洗,并克服了现有技术的中空纤维膜增强体结构的选择比较单一的缺陷,可提供不同结构的编织管和管状针织物作为增强体,同时膜的抗污染性良好,制备方法简单,适用于工业化生产,且后续回收利用方便,有利于循环使用。

## 附图说明

[0015] 图1是本发明同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的横截面电镜图(实施例1)。

## 具体实施方式

[0016] 下面结合本发明的具体实施例,进一步叙述本发明。

[0017] 本发明设计的一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜(简称膜或同质增强膜),其特征在于:该膜由同质纤维的中空管状增强体(简称增强体)及均匀固化连接在所述增强体外表面的聚合物分离层构成,所述聚合物分离层由均匀涂覆在所述增强体外表面的聚合物分离层铸膜液固化获得,所述聚合物分离层铸膜液由质量分数组成为4~25%的PVDF树脂、5~20%的致孔剂和0~3%的无机粒子及52~91%的溶剂混合制成。

[0018] 本发明所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的进一步特征在于:所述中空管状增强体是PVDF纤维编织管(简称编织管)或PVDF纤维管状针织物(简称针织管)。所述编织管或针织管的获得方法均系本领域技术人员的公知技术。

[0019] 本发明同时设计了所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法(简称制备方法),该制备方法的工艺如下:

[0020] (1).制备PVDF纤维中空管状增强体;所述中空管状增强体实施例是PVDF纤维编织管或PVDF纤维管状针织物;所述PVDF纤维编织管是采用二维编织技术将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的中空编织管;所述PVDF纤维管状针织物是采用钩编机将PVDF纤维长丝编织成直径为1~2mm的单层管状针织物;所述编织管或针织管的获得方法均系本领域技术人员的公知技术。

[0021] 本发明通过改变编织管的锭数、编织节距,改变针织物的筒径或针号等工艺参数,可提供不同结构的编织管或管状针织物作为增强体,改变了中空纤维膜的界面结合强度、通量等物理特性。所述编织管或针织管的结构形状为所述增强体的结构形状提供了技术支持。

[0022] (2).配制PVDF聚合物分离层铸膜液;所述聚合物分离层铸膜液是由质量分数组成为4~25%的PVDF树脂、5~20%的致孔剂和0~3%的无机粒子,在60~90℃下混均于52~91%的溶剂中制成,各组分之和为100%,经3~5小时搅拌溶解,真空脱泡后,即得的均匀PVDF聚合物分离层铸膜液;所述致孔剂为水溶性高分子,选自平均分子量为600~20000的聚乙二醇(PEG)和平均分子量为10000~100000的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)中的一种、或者它们工艺设计质量比的共混物;所述溶剂选自N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或N-甲基吡咯烷酮中的至少一种;所述无机粒子为氯化锂、二氧化硅和三氧化二铝中的至少一种。

[0023] 本发明设计的所述铸膜液的工作机理是利用同质材料间良好的热力学相容性、共溶剂性,制备了同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。所述铸膜液中溶剂对增强体的纤维表面产生溶胀、溶解作用,所以同质纤维增强型中空纤维膜的界面结合强度高。同质材料可有效避免聚合物分离层与增强体间界面因材料差异而存在的相容性问题,同质材料界面间的结合紧密,减少了相分离现象的发生,这不仅提高了中空纤维膜的耐反洗性能,而且在曝气环境下膜的使用寿命也得到了有效延长,并且采用同质材料后续回收利用方便,有利于循环使用,减少了对环境的污染。

[0024] (3). 制备同质纤维增强型PVDF中空纤维膜;将所述铸膜液通过喷丝头均匀地涂覆在PVDF纤维中空管状增强体的外表面;在绕丝辊的牵引下,经2~25cm长的空气浴后,浸入0~50℃的凝固浴中固化成形,即得到所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0025] 本发明所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,其特征在于:所述PVDF纤维长丝纤度为300~800D;所述编织管的编织锭数为8~32锭,编织节距为0.3~2mm;所述管状针织物的针号为10~20号,针筒选择12针。

[0026] 本发明所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,其进一步特征在于:在第(3)步制备同质纤维增强型PVDF中空纤维膜之前,加入将所述增强体进行预处理工艺。预处理工艺是指将所述PVDF纤维中空管状增强体用有机溶剂DMAc轻微浸润,备用。有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒一段时间,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态为止,备用。预处理工艺的好处是通过DMAc有机溶剂对增强体表面进行刻蚀,增加了增强体表面的粗糙度,使增强体与聚合物分离层之间的接触面积得到增加,以此在固化成形后提高了聚合物分离层与增强体的界面结合性能。

[0027] 本发明所述的同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备方法,其进一步特征在于:所述PVDF聚合物分离层铸膜液的纺丝温度保持在60~80℃,导丝辊牵引速度为30~200m/h,凝固浴为N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷或N-甲基吡咯烷酮四种有机溶剂中的至少一种的水溶液,有机溶剂的质量分数为0~50%。在涂膜刚开始时,凝固浴为纯水状态,此时凝固浴中溶剂的质量分数为0%,但随着涂膜工艺的进行,聚合物不断析出,凝固浴中有机溶剂的质量分数就不断上升。

[0028] 下面给出本发明具体实施例。具体实施例仅用于进一步详细说明本发明,不限制本申请权利要求的保护范围。

[0029] 实施例1

[0030] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0031] (1) 增强体的制备:用16锭高速编织机,将规格为600dtex的PVDF长丝,采用1mm的编织节距,编织成PVDF中空纤维编织管。直径为1.2mm,其断裂强力为245N。

[0032] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备:将17wt%的PVDF树脂、2wt%的氯化锂、8wt%的致孔剂PEG(分子量2000)溶解于73wt%的DMAc中,在70℃水浴环境下,搅拌3小时至混合均匀,经真空脱泡后,得到所需PVDF铸膜液。

[0033] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备:将步骤(1)制得的PVDF中空纤维编织管用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒一段时间,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态为止,备用。采用共挤出复合纺丝工艺,将得到的PVDF纤维编织管与PVDF分离层铸膜液通过喷丝头共挤出,使所述铸膜液均匀地涂覆在所述PVDF纤维编织

管表面形成初生膜,在2.5m/min的牵伸速度下,初生膜经过10cm的空气浴后,进入常温凝固浴(水)中固化成形,即得所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0034] 经检测,所得中空纤维膜的直径为1.4mm,断裂强度为165.3MPa,在0.1MPa下的常温纯水通量为900L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.30MPa,膜丝爆破压力>0.60MPa(参见附图1)。从图1中可以看到,该同质纤维增强型PVDF中空纤维膜由同质纤维编织管增强体和分离层组成,其中同质纤维分离层和纤维增强体结合紧密,界面结合状态良好,无分离现象,膜丝剥离强度得到增强,这不仅可以提高膜的使用寿命,而且在要求较高的水处理环境中也可使用;此外,内层编织管孔隙大,分离层孔隙均匀呈纸状孔,这在一定程度上也使膜通量得到增加。

[0035] 对比例1

[0036] 制备一种涤纶纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0037] 制备涤纶中空编织管增强体,按照实施例1所述,改变编织管的组成为涤纶长丝,使用24锭的高速编织机编织中空管,编织节距为0.9mm,其他条件均不变。

[0038] 经检测,所得涤纶纤维增强型PVDF中空纤维膜的直径为2.0mm,断裂强度为99.02MPa,在0.1MPa下的常温纯水通量为600L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.25MPa,膜丝爆破压力0.3MPa。

[0039] 对比例2

[0040] 对比市售的PVDF基膜同质增强型中空纤维膜,经检测,所得中空纤维膜的直径为1.1mm,断裂强度为7.59MPa,在0.1MPa下的常温纯水通量为300L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.21MPa,膜丝爆破压力0.45MPa。

[0041] 实施例2

[0042] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0043] (1) 增强体的制备:用24锭高速编织机,将规格为480dtex的PVDF长丝,采用0.7mm的编织节距,编织成PVDF中空纤维编织管。直径为1.7mm,其断裂强力为273.8N。

[0044] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备:将15wt%的PVDF树脂、2wt%的二氧化硅、10wt%的致孔剂PEG(分子量2000)溶解于73wt%的DMAc和二甲基亚砷混合物中,在70℃水浴环境下,搅拌3小时至混合均匀,经真空脱泡后,得到所需PVDF铸膜液。

[0045] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备:将步骤(1)制得的PVDF中空纤维编织管用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒一段时间,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态备用。采用共挤出复合纺丝工艺,将得到的PVDF纤维编织管与PVDF铸膜液通过喷丝头共挤出,使所述铸膜液均匀地涂覆在所述PVDF纤维编织管表面形成初生膜,在2.5m/min的牵伸速度下,初生膜经过13cm的空气浴后进入常温凝固浴(水)中固化成形,即得所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0046] 经检测,所得中空膜的直径为1.86mm,断裂强度为116.93MPa,在0.1MPa下常温纯水通量为950L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.29MPa,膜丝爆破压力>0.55MPa。

[0047] 实施例3

[0048] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0049] (1) 增强体的制备:用16锭高速编织机,将规格为550dtex的PVDF长丝,采用0.9mm的编织节距,编织成PVDF中空纤维编织管。直径为1.1mm,其断裂强力为234.7N。

[0050] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备:将17wt%的PVDF树脂、3wt%的三氧化二铝、15wt%的致孔剂聚乙烯吡咯烷酮K30溶解于65wt%的DMF中,在60℃水浴环境下,搅拌5小时至混合均匀,经真空脱泡后,得到所需PVDF铸膜液。

[0051] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备:将步骤(1)制得的PVDF中空纤维编织管用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒一段时间,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态为止,备用。采用共挤出复合纺丝工艺,将得到的PVDF纤维编织管与PVDF铸膜液通过喷丝头共挤出,使所述铸膜液均匀地涂覆在所述PVDF纤维编织管表面形成初生膜,在3m/min的牵伸速度下,初生膜经过15cm的空气浴后进入常温凝固浴(水)中固化成形,即得所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0052] 经检测,所得中空膜的直径为1.33mm,断裂强度为160.9MPa,在0.1MPa下常温纯水通量为957L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.33MPa,膜丝爆破压力>0.62MPa。

[0053] 实施例4

[0054] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0055] (1) 增强体的制备:钩编机选用12针直径2.0mm的针筒,针号选择14号针,将规格为600dtex的PVDF长丝,钩编成PVDF中空纤维针织管,直径为1.87mm,其断裂强力为174N。

[0056] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备:将15wt%的PVDF树脂、2wt%的氯化锂、11wt%的复合致孔剂PEG(分子量2000)和PVP(分子量58000)溶解于72wt%的NMP中,在70℃水浴环境下,搅拌4小时至混合均匀,经真空脱泡后,得到所需PVDF铸膜液。

[0057] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备:将步骤(1)制得的PVDF中空纤维管状针织物用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后,缓慢提出,在空气中晾晒一段时间,使多余的溶剂自行流下,至不完全干燥状态为止,备用。采用共挤出复合纺丝工艺,将得到的PVDF纤维管状针织物与PVDF铸膜液通过喷丝头共挤出,使所述铸膜液均匀地涂覆在所述PVDF纤维管状针织物表面形成初生膜,在2.5m/min的牵伸速度下,初生膜经过10cm的空气浴后进入常温凝固浴(水)中固化成形,即得所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0058] 经检测,所得中空纤维膜的直径为1.97mm,断裂强度为104.2MPa,在0.1MPa下的常温纯水通量为973L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.27MPa,膜丝爆破压力>0.53MPa。

[0059] 实施例5

[0060] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下:

[0061] (1) 增强体的制备:钩编机选用12针直径1.5mm的针筒,针号选择16号针,将规格为450dtex的PVDF长丝,钩编成PVDF中空纤维针织管。直径为1.2mm,其断裂强力为125.7N。

[0062] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备:将18wt%的PVDF树脂、2wt%的二氧化硅、9wt%的致孔剂聚乙烯吡咯烷酮K30,溶解于71wt%的DMF中,在60℃水浴环境下,搅拌4小时至混合均匀,经真空脱泡后,得到所需PVDF铸膜液。

[0063] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备:采用共挤出复合纺丝工艺,将得到的PVDF纤维管状针织物与PVDF铸膜液通过喷丝头共挤出,使所述铸膜液分离层均匀地涂覆在所述PVDF纤维管状针织物表面形成初生膜,在3m/min的牵伸速度下,初生膜经过15cm的空气浴后进入常温凝固浴(水)中固化成形,即得所述同质增强型PVDF中空纤维膜。

[0064] 经检测,所得中空膜的直径为1.38mm,断裂强度为99.6MPa,在0.1MPa下的常温纯水通量为937L/(m<sup>2</sup>·h),膜丝乙醇泡点压力为0.34MPa,膜丝爆破压力>0.68MPa。

[0065] 实施例6

[0066] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下：

[0067] (1) 增强体的制备：用8锭的高速编织机，将规格为600dtex的PVDF长丝编织成PVDF中空纤维编织管。直径为0.8mm，其断裂强力为135N。

[0068] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备：将17wt%的PVDF树脂、2wt%的三氧化二铝、9wt%的致孔剂聚乙烯吡咯烷酮K15，溶解于72wt%的NMP中，在70℃水浴环境下，搅拌3小时至混合均匀，经真空脱泡后，得到所需PVDF铸膜液。

[0069] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备：采用共挤出复合纺丝工艺，将得到的PVDF纤维编织管与PVDF铸膜液通过喷丝头共挤出，使所述铸膜液分离层均匀地涂覆在所述PVDF纤维编织管表面形成初生膜，在3m/min的牵伸速度下，初生膜经过10cm的空气浴后进入常温凝固浴(水)中固化成形，即得所述同质增强型PVDF中空纤维膜。

[0070] 经检测，所得中空膜的直径为1.00mm，断裂强度为174.3MPa，在0.1MPa下的常温纯水通量为927L/(m<sup>2</sup>·h)，膜丝乙醇泡点压力为0.31MPa，膜丝爆破压力>0.57MPa。

[0071] 实施例7

[0072] 制备一种同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。其工艺方法如下：

[0073] (1) 增强体的制备：用16锭高速编织机，将规格为600dtex的PVDF长丝，采用1mm的编织节距，编织成PVDF中空纤维编织管，直径为1.2mm，其断裂强力为245N。

[0074] (2) 聚合物分离层铸膜液的制备：将17wt%的PVDF树脂、10wt%的致孔剂PEG(分子量2000)溶解于73wt%的DMAc中，在70℃水浴环境下，搅拌3小时至混合均匀，经真空脱泡后，得到所需PVDF铸膜液。

[0075] (3) 同质纤维增强型PVDF中空纤维膜的制备：将步骤(1)制得的PVDF中空纤维编织管用有机溶剂DMAc完全浸润10秒钟后，缓慢提出在空气中晾晒一段时间，使多余的溶剂自行流下，至不完全干燥状态备用。采用共挤出复合纺丝工艺，将得到的PVDF纤维编织管与PVDF分离层铸膜液通过喷丝头共挤出，使所述铸膜液均匀地涂覆在所述PVDF纤维编织管表面形成初生膜，在2.5m/min的牵伸速度下，初生膜经过10cm的空气浴后，进入常温凝固浴(水)中固化成形，其中凝固浴使用循环水，保证凝固浴为纯水状态，即得所述同质纤维增强型PVDF中空纤维膜。

[0076] 经检测，所得中空纤维膜的直径为1.4mm，断裂强度为157.6MPa，在0.1MPa下的常温纯水通量为940L/(m<sup>2</sup>·h)，膜丝乙醇泡点压力为0.34MPa，膜丝爆破压力>0.60MPa。

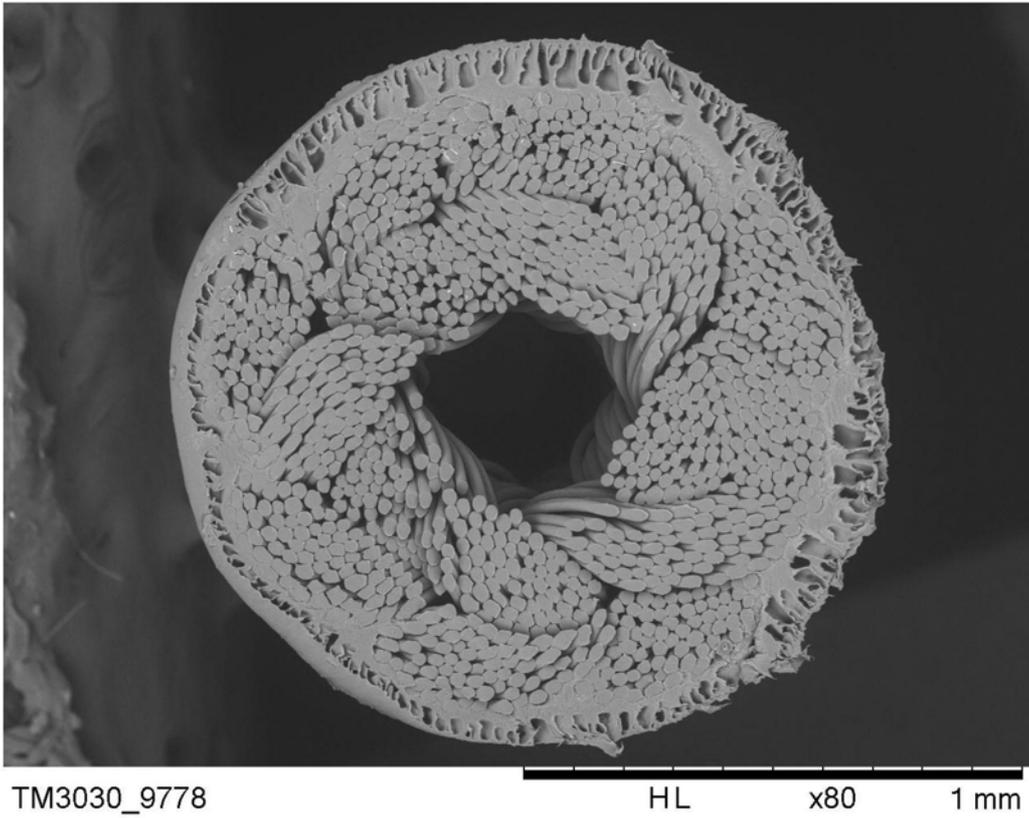


图1