

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800552. X

[51] Int. Cl.

B01D 71/34 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

D01F 6/48 (2006.01)

D01D 5/24 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100448517C

[22] 申请日 2002.3.5 [21] 申请号 02800552. X

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 6 [33] JP [31] 62532/01

[32] 2002. 1. 8 [33] JP [31] 1006/02

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002034 2002.3.5

[87] 国际公布 WO2002/070115 日 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.6

[73] 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 浜中克彦 清水哲生

[56] 参考文献

WO9838029A1 1998.9.3

GB2168981A 1986.7.2

WO0204101A1 2002.1.17

CN1006971B 1990.2.28

JP3042025A 1991.2.22

JP11262638A 1999.9.28

CN1265048A 2000.8.30

审查员 孙瑞丰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 丁业平

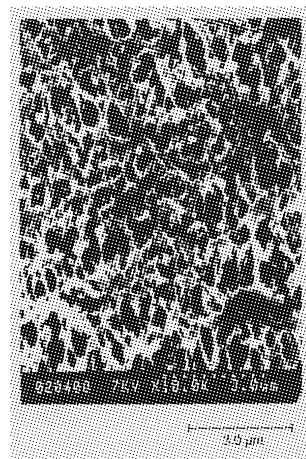
权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 11 页

[54] 发明名称

制造空心纤维膜的方法

[57] 摘要

一种制造空心纤维膜的方法，所述的方法包括熔融捏和含有聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体的混合物，或含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合物，及挤出捏和的混合物以形成空心纤维，及从空心纤维中提取有机液体或有机液体和无机细粉，其中该方法包括在提取结束前或后拉伸空心纤维，然后收缩纤维的步骤。根据本发明方法，可以稳定地制造空心纤维膜，该膜具有密集的孔、水渗透性能高和优异的抗污染耐久性，适合在过滤领域应用，例如去除水的浑浊。



1. 一种制造空心纤维膜的方法，所述的方法包括熔融捏和含有聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体的混合物，或含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合物，及挤出捏和的混合物以形成空心纤维，及从空心纤维中提取有机液体或有机液体和无机细粉，其中该方法包括在提取结束前拉伸空心纤维，或提取结束后拉伸空心纤维，然后收缩纤维的步骤，其中所述有机液体是沸点不低于 150℃ 的液体，并且所述有机液体在室温下与聚偏 1,1-二氟乙烯不相容，在熔融捏和条件下与聚偏 1,1-二氟乙烯相容，和相对于拉伸引起的纤维长度的增加，纤维长度的收缩率不小于 0.5，但不大于 0.85，其中纤维长度的收缩率= $\{\text{纤维最大的拉伸长度}-\text{收缩后纤维的长度}\}/\{\text{纤维最大拉伸的长度}-\text{纤维起始的长度}\}$ 。

2. 如权利要求 1 的方法，其中空心纤维在拉伸随后收缩的步骤后，在不低于 100℃、不高于 160℃ 下进行热处理。

3. 如权利要求 1 的方法，其中通过移出设备进行拉伸，每个移出设备包括一对相对的无限轨道型输送带，所述设备中的一个置于拉伸的上游侧，另一个置于拉伸的下游侧，其中所述的空心纤维置于所述相对的无限轨道型输送带之间，两输送带沿相同的方向以相同的速度移动，以载带在每一个移出设备中的纤维，下游一侧移出设备的纤维载带速度高于上游一侧移出设备的纤维载带速度。

4. 如权利要求 1 的方法，其中混合物含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉。

5. 如权利要求 4 的方法，其中在提取有机液体和提取无机细粉前，进行拉伸随后收缩的步骤。

6. 如权利要求 4 的方法, 其中在提取有机液体后和提取无机细粉前, 进行拉伸然后收缩的步骤。

7. 如权利要求 1 的方法, 其中空心纤维在收缩步骤中被卷曲。

8. 如权利要求 1 的方法, 其包括在提取结束后用乙烯-乙烯醇共聚物溶液浸渍空心纤维的步骤, 所述的溶液含有乙烯-乙烯醇共聚物和溶剂, 所述溶剂对聚偏 1,1-二氟乙烯惰性, 可溶解乙烯-乙烯醇共聚物, 及干燥空心纤维以从其中去除溶剂的步骤。

9. 由上述权利要求 1~8 中任一项的方法得到的空心纤维膜, 其中所述空心纤维膜的孔隙率不低于 60%~不高于 90%、拉伸破裂强度不低于 7MPa~不高于 20MPa、且拉伸模量不低于 10MPa~不高于 80MPa。

制造空心纤维膜的方法

技术领域

本发明涉及聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜及制造该纤维膜的方法。更具体地说，本发明涉及具有密集的孔、水渗透性能高的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜，该膜具有优异的抗污染耐久性，适合在过滤领域应用，例如去除水的浑浊，以及制造该膜的方法。

背景领域

过滤操作例如去除细菌和浑浊颗粒物，使用多孔膜例如微过滤膜和超滤膜，已在众多领域中得以实际应用，例如机动车工业（回收和再利用电沉积油漆的系统）、半导体工业（超纯水的生产）及制药和食品工业（去除细菌、酶的净化）中。特别是在供水领域中通过去除河水的浑浊物以制备饮用水和工业用水等，及污水领域中应用，通过去除污水的浑浊物（二次处理的污水）而使污水得以净化，近来对此已进行了深入而广泛的研究。为使膜能在这些领域中广泛的应用，需要防止有机物等的污染（堵塞）。

作为膜材料，已使用了各种材料例如纤维素材料、聚丙烯腈基材料及聚烯烃材料。其中，聚偏 1,1-二氟乙烯强度高、耐热性高，而且因为其骨架的疏水性而具有高的耐水性，因此适合作为水的过滤膜，因此预计其是可应用的。

作为制造聚偏 1,1-二氟乙烯膜的方法，美国专利 5022990 中建议了一种制造空心纤维膜的方法，所述的方法包括熔融捏和聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机粉末，接着通过冷却和提取有机液体和无机粉末从而引起微相分离。而且，WO91/172204 中公开了一种制造空心纤维膜方法，所述膜是含有聚偏 1,1-二氟乙烯和溶剂的体系。

一般地说，当连续过滤含有大量浑浊组分的原水时，在膜的表面和内部会残留没有被过滤的沉积物，导致了另外的过滤阻力引起过滤性能变坏。因此使用例如冲洗方法，根据该方法在过滤操作中暂停过滤，通过高速水流洗涤沉积物；可使用涤气方法，根据该方法通过给膜鼓泡将沉积物洗去；可使用反洗的方法，根据该方法通过反向过滤从而将膜清洗，及其他方法。另外的方法是用化学品进行周期性的清洗以保证高水平的过滤性能。冲洗方法和涤气方法具有很高的膜清洗效果，但是它们给膜施加了很大的负荷，这样的负荷易引起膜的破裂，而且在常规膜的情况下，即使使用这样的清洗方法，随时间的流逝，膜上沉积了相当多的污染物（堵塞了膜）。因此必然不能获得满意的水的渗透性能。

本发明的目的是提供稳定地制造聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜的满意的方法，所述的膜具有密集的孔和高的水渗透性能，以及优异的耐久性和耐污染性，适合于例如去除浑浊物的过滤应用。

发明的公开

本发明涉及如下的（1）～（11）的发明：

（1）一种制造空心纤维膜的方法，所述的方法包括熔融捏和含有聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体的混合物，或含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合物，及挤出捏和的混合物以形成空心纤维，及从空心纤维膜中提取有机液体或有机液体和无机细粉，其中该方法包括在提取结束前拉伸空心纤维，或提取结束后拉伸空心纤维，然后收缩纤维的步骤。

（2）上述（1）的方法，包括在提取结束前拉伸空心纤维，然后收缩纤维的步骤。

（3）上述（1）的方法，其中在拉伸后收缩空心纤维，这样相对于拉伸纤维长度的增加，纤维长度的收缩率不小于 0.3，不大于 0.9。

（4）上述（1）的方法，其中空心纤维在拉伸及随后收缩的步骤

后，在不低于 100°C、不高于 160°C 下进行热处理。

(5) 上述 (1) 的方法，其中通过移出设备进行拉伸，所述的设备包括一对相对的无限轨道型输送带，拉伸设备置于拉伸的上游和下游一侧，将空心纤维置于相对的输送带之间，两输送带沿相同的方向以相同的速度移动，以载带在每一个移出设备中的纤维，下游一侧移出设备的纤维载带速度高于上游一侧移出设备的纤维载带速度。

(6) 上述 (1) 的方法，其中混合物含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉。

(7) 上述 (6) 的方法，其中在提取有机液体前和提取无机细粉前，进行拉伸然后收缩的步骤。

(8) 上述 (6) 的方法，其中在提取有机液体后和提取无机细粉前，进行拉伸然后收缩的步骤。

(9) 上述 (1) 的方法，其中空心纤维在收缩步骤中被卷曲。

(10) 上述 (1) 的方法，其包括在提取结束后用乙烯-乙烯醇共聚物溶液浸渍空心纤维的步骤，所述的溶液含有乙烯-乙烯醇共聚物和对于聚偏 1,1-二氟乙烯惰性的溶剂，其可溶解乙烯-乙烯醇共聚物，及干燥空心纤维的步骤以从其中去除溶剂的步骤。

(11) 由上述 (1) ~ (10) 的任一方法得到的空心纤维膜。

附图简述

图 1A~1D 显示了实施例 3 中制造的膜的电子图像。图 1A 是外表面的电子图像，图 1B 是膜（整个截面）截面的图像，图 1C 是膜的截面图像，及图 1D 是内表面的图像。在图 1A 和 1D 中，图片的顶部和底部方向与纤维的长度方向一致。

图 2A~2C 显示了对比例 1 中制造的膜的电子图像。图 2A 是外表面的电子图像，图 2B 是膜的截面的图像，图 2C 是内表面的图像。在图 2A 和图 2C 中，图片的顶部和底部方向与纤维的长度方向一致。

图 3 是实施例 2 和对比例 1 中对河水的过滤性能试验结果的曲线图。

图 4 是实施例 5 和对比例 2 中对于自来水的过滤性能的试验结果

的曲线图。

图 5 是用于测量悬浮水过滤的水渗透性能的装置的示意图。

图 6 是在实施例 1、2、3 和 5 及对比例 1 和 2 中使用的过滤模块的剖面示意图。

实施本发明的优选实施方式

以下对本发明进行详细的描述。

本发明涉及一种制造空心纤维膜的方法，所述的方法包括熔融捏和含有聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体的混合物，或含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合物，及挤出产物以形成空心纤维，及从空心纤维中提取有机液体或有机液体和无机细粉，其特征在于该方法包括，沿纤维长度的方向，在提取结束前拉伸空心纤维的步骤，或提取结束后拉伸空心纤维的步骤，及随后沿纤维的方向收缩纤维的步骤。

本发明的多孔膜具有空心纤维膜的形式。空心纤维膜的优点在于，当它们被制造成用于实际使用的形式模块时，可制造每单位体积的填充膜面积大于平面膜或片膜的面积，因此每单位体积的过滤容量得以增强。

聚偏 1,1-二氟乙烯强度高和耐热性高，而且由于其骨架是疏水性的，因此其具有高的耐水性，因此作为本发明的材料是合适的。本发明使用的聚偏 1,1-二氟乙烯含有 1,1-二氟乙烯均聚物和 1,1-二氟乙烯共聚物。作为 1,1-二氟乙烯共聚物的实例，可以是 1,1-二氟乙烯与选自四氟乙烯、六氟丙烯、三氟一氯乙烯和乙烯的至少一种单体制造的共聚物。本发明中，优选使用 1,1-二氟乙烯均聚物。这些聚合物可以单独使用或两个或更多的加合使用。

聚偏 1,1-二氟乙烯的重均分子量 M_w 优选不小于 100,000，不大

于 1,000,000。如果聚偏 1,1-二氟乙烯的 M_w 小于 100000, 最后的空心纤维膜拉伸和脆性小, 不能在实际中使用, 如果 M_w 为 1000000 或更大, 则熔融态的流动性低, 最后的可模制性变差。

如果必要, 原料聚偏 1,1-二氟乙烯可以含有少量的稳定剂剂量例如抗氧化剂、紫外吸收剂等。

本发明使用的有机液体是指沸点不低于 150°C 的液体。从空心纤维中将液体提取出来以得到最后的空心纤维膜的孔。优选有机液体在低温下 (室温) 与聚偏 1,1-二氟乙烯不相容, 而在熔融模制时 (高温) 下与聚偏 1,1-二氟乙烯相容。

本发明使用的有机液体优选其溶解参数 (SP: δ) 为 15~21 (MPa)^{1/2}。本发明更优选 SP 为 18~19 (MPa)^{1/2}。

本发明使用的具有 15~21 (MPa)^{1/2} 的有机液体实例为脂肪酸酯例如邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二癸酯 (DOP) 和磷酸酯等。其中特别优选的是邻苯二甲酸二癸酯 ($\delta=18.3$ (MPa)^{1/2}、分散指数 $\delta_D=16.6$ 、极化指数 $\delta_P=7.0$ 、氢键指数 $\delta_H=3.1$)、邻苯二甲酸二丁酯 ($\delta=20.2$ (MPa)^{1/2}、 $\delta_D=17.8$ 、 $\delta_P=8.6$ 、 $\delta_H=4.1$) (J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT, POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION, page VII-542, 1989), 及它们的混合物, 但本发明并不限制于此。邻苯二甲酸二癸酯是其中两个酯部分的每一个的碳数为 8 的化合物的通称术语, 而且包括例如邻苯二甲酸二 2-乙基己基酯。

在混合两种或多种有机液体的情况下, 例如当有机液体 (A) 的 SP 由 $\delta(A)$ 表示时, $\delta(A)$ 的分散指数、极化指数、氢键指数分别由 $\delta_D(A)$ 、 $\delta_P(A)$ 和 $\delta_H(A)$ 表示; 当有机液体 (B) 的 SP 由 $\delta(B)$ 表示时, $\delta(B)$ 的分散指数、极化指数、氢键指数分别由 $\delta_D(B)$ 、 $\delta_P(B)$ 和 $\delta_H(B)$

表示， $\delta(C)$ 是以 $m:n$ 的比例混合有机液体 (A) 和 (B) 得到的混合物 (C) 的 SP，通过下式首先获得 $\delta(C)$ 的分散指数 $\delta_D(C)$ 、极化指数 $\delta_P(C)$ 和氢键指数 $\delta_H(C)$ ，可得到 $\delta(C)$ ：

$$\delta_D(C) = \{m \delta_D(A) + n \delta_D(B)\} / (m + n)$$

$$\delta_P(C) = \{m \delta_P(A) + n \delta_P(B)\} / (m + n)$$

$$\delta_H(C) = \{m \delta_H(A) + n \delta_H(B)\} / (m + n)$$

$$\delta(C) = [\{m \delta_D(C)\}^2 + \{\delta_P(C)\}^2 + \{\delta_H(C)\}^2]^{1/2}$$

而且，在混合两种或多种有机液体的情况下，也优选它们每一个的 SP 为 $15 \sim 21 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ，但本发明的范围并不限制于此。

在本发明中，优选由含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的三组分混合物中制造空心纤维膜。无机细粉具有作为有机液体载体的功能，而且具有作为微相分离的核的功能。即无机细粉抑制了混合物在熔融捏和和模制期间有机液体的分离，以使模制更容易进行，而且作为微分离的核以高度地微分散有机液体，并抑制有机液体的絮凝。优选的无机细粉为疏水性的硅石。疏水性的硅石几乎不絮凝，因此在熔融捏和和模制期间可被细致而且良好地分散，最后导致了均一的三维网络结构。

本发明中使用的疏水性硅石，可通过使有机硅氧烷化合物例如二甲基硅烷或二甲基二氯硅烷，与硅石表面的硅羟基进行化学反应，以用甲基等取代硅石的表面，从而使其具有疏水性。

而且，三维网络结构是指其中在膜的截面上基本上没有大孔（大的孔穴），而在所有的三维方向上有孔连通。如果在膜的截面上有大孔存在，膜的强度会变差，如果连续存在，会引起泄漏。大孔是指以球形计其直径大约为不小于 8 微米的孔。

使用无机细粉的方法得到的空心纤维膜的截面结构是均一的没有

大孔的三维网络结构。但是由于膜的拉伸，在纤维的长度方向上拉长了网络结构。

含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体的混合物，或含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合物，可以通过在高速混合器、密闭式混合器、犁铧混合器等中混合各组分而得到。至于聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉的混合顺序，从熔融可模制性的改进、孔隙率、及最后多孔膜的机械强度来看，与一次将三组分一起混合相比，首先混合无机细粉和有机液体更加有利，这样可以将有机液体充分地吸收到无机细粉上，再混合该混合物与聚偏 1,1-二氟乙烯。

通过熔融捏和挤出机例如双螺旋挤出机，捏和混合物，并将其以空心纤维的形式挤出，随后冷却并固化以形成空心纤维。在聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体两组分的情况下，聚偏 1,1-二氟乙烯和有机液体可被直接或单独地输送到熔融捏和挤出机例如双螺旋挤出机中，而不需要进行预先的由高速混合器等进行的捏和。为增强可捏和性，在混合后，进行熔融捏和以制备小球，所述的小球被输送到熔融捏和挤出机中以空心纤维的形式挤出，随后冷却并固化以形式空心纤维。

如上所述，本发明制造空心纤维膜的方法的特征在于，包括在提取结束前或后的拉伸空心纤维，然后使空心纤维收缩的步骤。

通过在提取前或后拉伸空心纤维，最后得到的空心纤维膜预计具有高的渗透性和高强度。

优选拉伸是在空间温度不低于 0°C、不高于 160°C 下进行。如果温度高于 160°C，拉伸的不平整度大，而且破裂伸长减少，水的渗透性变差，这不是优选的方式。如果温度低于 0°C，在拉伸时破裂的可能性大，在实际中是不优选的。在拉伸步骤期间空间温度更优选不低于 0°C、不高于 80°C。

拉伸比例希望不小于 1.1，但不大于 3.0 倍。本发明拉伸比指在拉伸步骤期间，可由空心纤维的最大拉伸长度得到。例如当 10 厘米的纤维被拉伸到 20 厘米时，拉伸比是 2 倍，当 10 厘米的纤维被拉伸到 20 厘米时，再收缩到 15 厘米，拉伸比也是 2.0 倍。即拉伸比是由下式表示的：拉伸比=纤维拉伸时的最大长度/起始的纤维长度。如果拉伸比小于 1.1，水的渗透性易于变差，不是优选的。如果拉伸大于 3.0，耐压强度下降相当大或拉伸时破裂的可能性高，是不实际的。拉伸比更优选为 1.6 或更大，最优选为 1.8 或更大。

本发明优选拉伸的空心纤维含有有机液体。含有有机液体的空心纤维比不含有有机液体的空心纤维在拉伸时不易破裂。而且，由于含有有机液体的空心纤维在拉伸后可使其有更大的收缩，使拉伸后设定的收缩度的自由度增加了。

而且，优选拉伸含有无机细粉的空心纤维。含有无机细粉的空心纤维在拉伸时几乎不被压平，是因为空心纤维中含有的无机细粉给予空心纤维的硬度。而且，在含有无机细粉空心纤维的情况下，最后得到的空心纤维膜可被抑制具有太小的孔径或太小的纤维直径。

在本发明中，优选拉伸含有有机液体和无机细粉的空心纤维。

基于上述的理由，优选拉伸含有有机液体或无机细粉中一种的空心纤维，而不优选拉伸提取结束后的空心纤维。而且，优选拉伸含有有机液体和无机细粉的空心纤维，而不优选拉伸含有有机液态和无机细粉中一种的空心纤维。

而且，将拉伸的空心纤维经提取处理具有的优点是，提取溶剂容易地透入到空心纤维中，这是因为通过拉伸增加了空心纤维内部和表面的空位空间。而且，在拉伸及随后的收缩步骤后进行提取得到的空

心纤维拉伸模量低，而且可被容易地按下述的方法弯曲，因此当在液体物流中进行提取时，通过液体物流可容易地摇动空心纤维，导致搅动效果的增加。因此该方法的优点是可以在短时间内以高效率进行提取。

既然本发明包括拉伸空心纤维和随后收缩空心纤维的步骤，最后获得了低拉伸模量的空心纤维或空心纤维膜。此处“低拉伸模量”是指使用一小的力即可容易地拉伸，并在移去外力后即返回原始的长度。当拉伸模量低时，空心纤维膜不能被压平，在过滤中可容易地被弯曲及被水流摇动。由于水流摇动纤维时没有引起纤维弯曲的固定，沉积在膜表面的污染物层不能生长，可被容易地洗去，可保证过滤水量处于高的水平。而且，如果纤维被冲洗或涤气迫使其摇动，则摇动的程度大，增加了清洗回收的效果。

拉伸后进行收缩时纤维长度的收缩程度优选是这样的，要使相对于拉伸引起的纤维长度的增加，纤维长度的收缩率不小于 0.3，不大于 0.9。例如当 10 厘米的纤维被拉伸到 20 厘米时，再收缩回到 14 厘米，那么根据下面的公式计算，纤维长度的收缩率为 0.6。

纤维长度的收缩率 = {纤维最大的拉伸长度 — 收缩后纤维的长度} / {纤维最大拉伸的长度 — 纤维起始的长度} = (20-14) / (20-10) = 0.6。

如果纤维长度的收缩率大于 0.9，水的渗透性易于变差，如果小于 0.3，则拉伸模量趋于增加，这是不优选的。在本发明中，纤维长度的收缩率优选为不小于 0.50，不大于 0.85。

进一步说，使用在拉伸时将空心纤维拉伸到最大的长度，及随后收缩它们的步骤，最后得到的空心纤维膜在使用时，当被拉伸到纤维的最大长度时不破裂。

本发明中，当拉伸比称为 X ，相对于拉伸的纤维长度增加的纤维长度的收缩率称为 Y ，则可由如下的式子确定表示裂断伸长保证度的 Z 。

$$Z = \{\text{最大拉伸长度} - \text{收缩后纤维长度}\} / \text{收缩后纤维长度} = (XY - Y) / (X + Y - XY)$$

Z 优选为不小于 0.2，不大于 1.5，更优选为不小于 0.3，不大于 1.0。如果 Z 太小，破裂伸长保证度小，如果 Z 太大，与拉伸期间很高的破裂可能性相比，水的渗透性能低。

进一步说，本发明的方法包括拉伸和随后收缩的步骤，对于拉伸破裂伸长，在低的伸长时几乎不发生破裂，可使拉伸破裂伸长的分布变窄。

从收缩时间和物理性能看，拉伸和随后收缩步骤的空间温度优选不低于 0°C ，不高于 160°C ，更优选不低于 0°C ，不高于 100°C 。如果温度低于 0°C ，需要长时间的进行收缩，这是不实际的，如果温度高于 160°C ，破裂伸长减少，水的渗透性能变差，是不优选的。

在本发明中，优选在收缩步骤中使空心纤维卷曲。通过在收缩期间卷曲空心纤维，可以获得高卷曲度的空心纤维而没有引起破裂或裂缝。

一般地说，由于空心纤维膜具有直管形状而不能弯曲，当它们被成捆以制造过滤模块时，在空心纤维之间不能留有空间，这样易于形成多孔性低的纤维束。另一方面，当使用具有高卷曲度的空心纤维时，由于各自纤维的弯曲，空心纤维膜之间的空间被均一扩大，因此得到了高孔隙率的纤维束。含有低卷曲度的空心纤维膜的过滤模块，当在

使用时特别是在外部压力下，纤维束之间的空间减少，引起流动阻力增加，因此过滤压力不能被有效地传递到纤维束的中央部分。而且，当通过反洗或冲洗将过滤沉积物从空心纤维膜上洗去时，纤维束内部的清除效果下降。在含有高卷曲度高孔隙率的空心纤维膜的过滤模块的情况下，即使纤维束在外部压力下用于过滤，也可保持空心纤维膜之间的空间，几乎不发生偏流。

在本发明中，卷曲度优选不小于 1.5，不大于 2.5。如上所述的理由，小于 1.5 的弯曲度是不优选的，而且如果大于 2.5，每单位体积的过滤面积减少了，是不优选的。

对于卷曲空心纤维，例如可以使用如下的方法。即在拉伸和随后的收缩步骤期间，空心纤维被置于一对齿轮滚轮之间，所述的齿轮滚轮具有周期性的不规则形状，或置于一对具有不规则形状的海绵状带之间，当它们在收缩期间从其中将它们取出。为控制弯曲度，优选空心纤维收缩步骤前半段的空间温度不小于 60°C，不高于 100°C，在后半段，同时通过用不低于 0°C 不高于 40°C 的水或空气进行冷却，形成卷曲。

更进一步，在本发明中优选通过使用移出设备进行拉伸，所述的设备包括一对相对的无限轨道型输送带。在这种情况下，移出设备被用于拉伸的上游一侧和下游一侧，而且在各自的移出设备中，空心纤维被置于相对的输送带之间，而且两输送带沿相同的方向以相同的速度移动，这样完成纤维的运载。更进一步，在这种情况下，优选以这样的方式拉伸空心纤维，要使下游一侧的纤维运载速度高于上游一侧的纤维运载速度。当以这样的方式拉伸时，拉伸空心纤维不会产生拉伸张力，及不会引起滑动，因此可防止被压平。

在本发明中，无限轨道型输送带优选是这样的，与驱动滚轮接触的内部由高模量带制造，例如纤维增强带，及与空心纤维接触的外表

面由弹性材料制造。进一步优选，弹性材料沿其厚度方向的压缩模量不小于 0.1 Mpa，不大于 2 Mpa，所述的厚度不小于 2 毫米，不大于 20 毫米。从耐化学性和耐热性看，特别优选的外表面弹性材料为聚硅氧烷橡胶。

可以使用例如二氯甲烷溶剂进行有机液体的提取，所述的有机溶剂对于聚偏 1,1-二氟乙烯是惰性的，但与有机液体相容。而且，可以通过如下的方法进行无机细粉例如疏水性硅石的提取：在氢氧化钠的水溶液中浸没空心纤维，再用水洗涤纤维。

在含有聚偏 1,1-二氟乙烯、有机液体和无机细粉混合物的情况下，提取有机液体和无机细粉的步骤与拉伸空心纤维及随后收缩步骤之间的关系没有特殊的限制，但在本发明中优选拉伸空心纤维及其收缩的步骤在有机液体和无机细粉提取之前进行，或在有机液体提取后和无机细粉提取之前进行。

本发明制造空心纤维膜的方法优选包括在拉伸空心纤维及收缩步骤后，进行热处理空心纤维的步骤。通过进行热处理，可以增加由压缩强度和爆破强度表示的耐压强度。例如当空心纤维膜的压缩强度高时，可以防止空心纤维膜在外部压力下过滤期间，或在给空心纤维外部施加压力的反洗期间，空心纤维膜被压平。

如果空心纤维被压平，由于过滤器水的流动路径被堵塞而引起过滤阻力明显增加。

优选在不低于 100°C、不高于 160°C 下进行空心纤维的热处理。如果热处理温度高于 160°C，破裂伸长和水渗透性能变差，这是不优选的，如果温度低于 100°C，耐压强度不够高，也不是优选的。而且，优选在提取结束后对空心纤维进行热处理，这是因为纤维的直径、孔隙率、孔径和水的渗透性能经受的变化较小。

本发明优选包括含有乙烯-乙烯醇共聚物和溶剂的乙烯-乙烯醇共聚物溶液的透入到提取后的空心纤维孔中的步骤，所述的溶剂对于聚偏 1,1-二氟乙烯惰性，能溶解乙烯-乙烯醇共聚物，然后干燥空心纤维以从空心纤维厚的部分中的孔中去除溶剂。通过进行这样的步骤，可以稳定地制造高过滤稳定性的空心纤维膜。

由于乙烯-乙烯醇共聚物具有优异的耐污染性和耐热性，而且不溶于水，因此适合作为涂敷膜的材料。由本发明的方法得到的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜抗压强度高。因此进一步采用乙烯-乙烯醇共聚物涂敷聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜，可以得到抗压强度高的空心纤维膜，而且该膜具有显著优异的耐污染性。聚偏 1,1-二氟乙烯本身是疏水性的，但是例如当用碱处理时，聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维的表面部分与内部的孔表面的润湿性得以改进，因此可以用乙烯-乙烯醇共聚物有效地进行涂敷。

乙烯-乙烯醇共聚物是结晶热塑性树脂，例如可由如下方式合成：使乙烯和乙烯基乙酸酯共聚，然后使来自乙烯基乙酸酯的侧链的乙酸酯部分皂化（水解），由此使侧链转化为羟基。本发明使用的乙烯-乙烯醇共聚物中乙烯的含量优选为从涂敷的效率看不小于 20 mol%，从耐污染的观点看，不大于 60 mol%。优选较高的皂化度，从机械强度的观点看，优选不超过 80 mol%，特别优选不超过 99 mol%，这意味着乙酸酯部分基本上被完全皂化了。如果必要，乙烯-乙烯醇共聚物可进一步含有添加剂，例如抗氧化剂和润滑剂，只要它们不妨碍实现本发明的目的。

用于在聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维上涂敷乙烯-乙烯醇共聚物的具体方法包括：首先在溶剂中溶解乙烯-乙烯醇共聚物，所述的溶剂不溶解聚偏 1,1-二氟乙烯但溶解乙烯-乙烯醇共聚物，例如含有水和异丙醇的混合溶剂，由此可以制备乙烯-乙烯醇共聚物溶液，然后使溶液透入

到聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维中，所述的空心纤维已经被拉伸而且经过提取处理，然后通过干燥纤维以去除溶剂得到涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜。可以在溶液透入到经提取处理的空心纤维中后，进行拉伸并通过干燥除去溶剂。

在本发明的用乙烯-乙烯醇涂敷的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜中，从防止有机材料污染的效果来看，相对于空心纤维膜的乙烯-乙烯醇共聚物涂敷量优选不小于 0.1 wt%，从水渗透性能的观点看，优选不大于 10 wt%。涂敷的量更优选不小于 0.5 wt%，不大于 7 wt%，进一步优选不小于 1 wt%，不大于 5 wt%。优选在空心纤维的内表面和外表面，及在纤维内的厚的部分中的细孔表面上均一地涂敷共聚物。

根据如上所述的方法，可以得到低拉伸模量和高抗压强度的空心纤维膜，因此本发明提供适合用于过滤使用的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜，例如去除混浊物，所述的纤维膜具有密集的孔和高的水渗透性能和优异的抗污染耐久性。

通过本发明的方法得到的空心纤维膜希望具有如下的特征，以实现本发明的目的。

从通过空心纤维管的液体阻力（在管内的压力损失）看，空心纤维膜的内径不小于 0.4 mm，从每单位体积填充膜的面积看，不大于 3.0 mm。更优选内径不小于 0.5 mm，不大于 1.5 mm。

当空心纤维膜的外径/内径比太小时，抗拉、抗破裂或抗压力不够，而且当其太高时，与膜面积相比膜厚度太大，这会引起过滤性能变差。因此适合的空心纤维膜外径/内径的比不小于 1.3，不大于 2.3。更优选不小于 1.5、不大于 2.1，进一步优选不小于 1.6，不大于 2.0。

从水的渗透性能看，空心纤维膜的孔隙率不小于 60%，从强度观

点看，不大于 90%。更优选不小于 65%，不大于 85%，进一步优选不小于 70%，不大于 80%。

通过下式确定孔隙率。

孔隙率 (%) = $100 \times (\text{湿膜的重量[g]} - \text{干膜的重量[g]}) / \text{水的比重[g/cm}^3\text{]} / (\text{膜的体积[cm}^3\text{]})$

在本发明中，湿膜意味着膜处于这样一种状态，即孔中充满了纯水，但空心部分不含有纯水。具体地说，可以通过如下方式获得湿膜：将 10~20 厘米长的样品膜浸入到乙醇中，以使孔中充满乙醇，接着将膜反复 4-5 次浸入纯水中，以用纯水充分取代孔中的填充物，再使空心纤维膜的一端固定并充分摇动空心纤维膜约 5 次，进一步固定空心纤维膜的另一端并充分摇动空心纤维膜约 5 次，以将空心部分中的水排出。将湿膜在一烘箱中进行重量测量，例如在 60°C 下直到膜达到恒重后，然后通过干燥得到干膜。

通过下式得到膜的体积。

膜的体积[cm³] = $\pi \times \{(\text{外径[cm]}/2)^2 - (\text{内径[cm]}/2)^2\} \times \text{膜长[cm]}$

在一个膜的情况下，膜的重量太小测量误差大，使用多个膜进行测量。

适合的空心纤维膜的平均孔径不小于 0.05 微米不大于 5.0 微米。平均孔径更优选不小于 0.05 微米不大于 1.0 微米，进一步优选不小于 0.1 微米不大于 0.5 微米。如果平均孔径小于 0.05 微米，过滤的流速小，这是不优选的。如果平均孔径大于 5.0 微米，混浊物质不能有效地被通过过滤而分离，而且混浊物易在膜中堵塞，随时间的流逝会引起过滤量想当大的下降。

通过 ASTM: F316-86 (称为“半干方法”)描述的方法确定膜的平均孔径。这种半干方法可确定膜最小孔径层的平均孔径。

在本发明中,使用乙醇作为 25°C 及 0.001MPa/秒的加压速度的标准条件下通过半干法进行平均孔径的测量。可以通过下式得到平均孔径[μm]。

$$\text{平均孔径}[\mu\text{m}] = (2680 \times \text{表面张力} [\text{mN/m}]) / \text{半干空气压力}[\text{Pa}]$$

在 25°C 时乙醇的表面张力为 21.97 mN/m (Chemical Handbook (Kagaku Binran), basic volume, the revised 3rd edition, Page II-82”, edited by Japan Chemical society and published from Maruzen Co., Ltd., in 1984)。因此在本发明中在标准测定条件下,获得平均孔径[μm] = 62834.2/ (半干空气压力[Pa])。

在半干方法(泡点方法)中,从膜中首先起泡的压力可以获得膜的最大孔径。在上述半干方法中的标准条件下测定时,通过下式及膜中首先起泡的压力可获得最大孔径。

$$\text{最大孔径}[\mu\text{m}] = 62384.2 / (\text{起泡空气压力}[\text{Pa}])。$$

膜的最大孔径和膜的平均孔径之比优选小于 2.0。如果比为 2.0 或更大,会出现泄漏问题,而且反洗效果会降低。

本发明方法获得的空心纤维膜最大的特点是膜的拉伸模量低,尽管其拉伸破裂模量、抗压强度和压缩模量高。

膜具有高的拉伸破裂强度意味着,当膜用于过滤作为模块或被冲洗时,膜具有高的抗破裂性。适合的拉伸破裂强度为不低于 5 MPa,不

高于 20 MPa。如果低于 5 MPa，纤维的破裂会经常发生。如果高于 20 MPa，水的渗透性能会下降。更优选拉伸破裂强度不小于 7 MPa。

瞬时抗压强度优选不低于 0.3 MPa，不高于 3.0 MPa，更优选不低于 0.6 MPa，而且进一步适合的强度不低于 0.8 MPa，以使在外部压力下的过滤期间几乎不发生破裂，而且膜具有满意的渗透性能。

压缩模量优选不小于 1.5 MPa，不大于 10 MPa，更优选不小于 2 MPa，进一步优选不小于 4 MPa，以使破裂几乎不发生，而且具有满意的渗透性能。

拉伸模量优选不小于 10 MPa，不大于 80 MPa，更优选不小于 10 MPa，不大于 70 MPa，进一步优选不小于 20 MPa，不大于 60 MPa。如果小于 10 MPa，膜缺乏坚硬度，它们几乎不可能被捆扎成模块。如果大于 80 MPa，纤维的摇动效果小。

更进一步，通过本发明的方法得到的空心纤维膜具有如下的特征：高的抗损伤性及优异的而重复疲劳性。一般地说，当膜损伤时，从开始损伤点会发展导致泄漏或破裂，而通过本发明方法得到的空心纤维膜几乎不在损伤处破裂，这可能是由于其有低的拉伸模量。特别是，当膜具有均一的三维网络结构时，有一个优点是，甚至如果表面被损伤，除非损伤扎破膜，否则废弃的孔径几乎不发生变化。

而且，膜具有高的耐重复疲劳性，这可能是由于低的拉伸模量提供的膜的柔软性所致。在模块一端结合的界面部分，在每一次摇动空心纤维膜时易经受重复疲劳，从而易破裂，而本发明方法得到的膜具有低的拉伸模量，较少发生破裂。

适合的拉伸破裂伸长不小于 30%，小于 200%，更优选不小于 50%，小于 150%。如果拉伸破裂伸长小于 30%，在冲洗或涤气的作

用下迫使膜摇动时，膜破裂的可能性增加，如果大于 200%，抗破裂或压强度低，或由于低的拉伸比而使拉伸模量增加，这是不优选的。而且，由于本发明的方法包括拉伸和随后收缩的步骤，对于拉伸破裂伸长而言，在低伸长时膜几乎不会破裂，而且拉伸破裂伸长的分布缩小。

从抗拉、抗裂或抗压和渗透性能看，合适的纯水渗透速度不小于 $1000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ ，不大于 $30000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。更优选不小于 $2000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ ，进一步优选不小于 $3000 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。

纯水的渗透速度可以通过如下的标准方法进行测定。

将已经浸入在乙醇中，随后浸入在纯水中反复数次的约 10 厘米长湿的空心纤维膜的一端密封，将注射针插入到另一端的空心部分。25°C 的纯水在 0.1 MPa 的压力下，通过在 25°C 环境温度下的注射针头被注射到空心部分，测量渗透过外表面的纯水的量。纯水的渗透速度可以通过下式得到。

纯水的渗透速度 $[(\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})) = \text{渗透水的量}[\text{L}]/(\pi \times \text{膜的内径}[\text{m}] \times \text{膜的有效长度}[\text{m}] \times \text{测定时间}[\text{hr}])$ 。在本发明中，有效长度是指除去插入注射针部分膜的净长度。

空心纤维膜的临界表面张力优选不小于 45 mN/m，不大于 73 mN/m，因为污染物几乎不能粘附于膜上。聚偏 1,1-二氟乙烯的临界表面张力本身为约 33 mN/m，但是通过处理膜例如用碱水溶液处理，它可被制造成 45 mN/m 或更大。而且，由于乙烯-乙醇共聚物的临界表面张力不小于 70 mN/m，涂敷有乙烯-乙醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜具有的临界表面张力不小于 70 mN/m。

空心纤维膜的临界表面张力值定义为液体表面张力的上限值，所

述的液体可湿润干态的空心纤维膜。根据 JIS K6768 测定空心纤维膜的临界表面张力值，使用例如 Wako Junyaku Co. Ltd.制造的用于湿润指数的标准液体。具体地说，制备多种表面张力递增的标准液体，将其中之一滴到空心纤维膜的表面上。液滴分散在膜的表面上，在标准液体的表面张力的上限时，液体湿润表面 2 秒或更长的时间而不会引起滴入标准液体的液膜的破裂，这样的张力被认为是临界表面张力。

实施例

在下面将描述本发明的实施例，但其不限制本发明。首先描述膜各种性能的测试方法。

1) 拉伸破裂强度、拉伸破裂伸长和拉伸模量：

使用拉伸测试仪（Shimadzu Seisakusho Ltd.制造的 AUTOGRAPH Model AG-A）在 50 毫米的夹盘距离之间将湿润的空心纤维膜拉伸，拉伸的速度为 200 mm/min，通过如下的公式由在破裂时的负荷和位移获得拉伸破裂强度和拉伸破裂伸长。测量在 25°C 的室温和相对湿度 40~70%下进行。

拉伸破裂强度[Pa] = 破裂时的负荷[N]/膜的横断面积[m²]。在该公式中，膜的横断面积[m²] = $\pi \times \{(\text{外径}[\text{m}]/2)^2 - (\text{内径}[\text{m}]/2)^2\}$ 。

拉伸破裂伸长[%] = $100 \times \text{破裂时的位移}[\text{mm}]/50 [\text{mm}]$

在上述的拉伸试验中，从 0.1%位移时的负荷和 5%位移时的负荷可以得到 100%位移时的负荷，用膜的横断面积除由此得到的 100%位移的负荷，这样得到拉伸模量[Pa]。

2) 压缩模量：

在湿润空心纤维膜 5 毫米长的部分上，用压缩测定仪（Shimadzu Seisakusho Ltd. 制造的 AGS-H/EZ）通过使用宽度 5 毫米的压缩夹具

测量压缩位移和与纤维长度方向垂直方向的负荷。压缩速度为 1 毫米/分钟。相对于空心纤维膜起始的直径，从在 0.1%位移和 5%位移的负荷中可获得 100%位移时的负荷，通过使空心纤维膜起始的外径与空心纤维膜的 5 毫米的长度相乘得到投影横断面积，从而使其标准化，因此得到了压缩模量。测量在 25°C 的室温和相对湿度 40~70%下进行。在干样上类似地测定无限轨道型输送带厚度方向的压缩模量。

3) 瞬时抗压强度:

湿润的空心纤维膜，一端被封闭，被置于充满 40°C 纯水的压力容器中，空心纤维膜的外表面一侧的部分水密封地充满了水，内表面一侧的空心部分保持开口于大气。通过空气将水压在 15 秒提高到 0.05 MPa，将水从外表面一侧转移到空心纤维内表面一侧以得到过滤水（外部压力型）。测量 15 秒内过滤水量，接着在 15 秒内压力进一步提高 0.05 MPa，再测量 15 秒内的过滤水量。连续进行这样的循环，在连续循环期间压力增加过程中，膜破裂而且过滤水量相反地开始减少。在一个压力下过滤水量达到最大时，该压力被成为瞬时压缩强度[Pa]。

4) 纯水的渗透速度:

将已经浸入在乙醇中，并浸入在纯水中反复数次的约 10 厘米长空心纤维膜的一端密封，将注射针插入到另一端的空心部分。25°C 的纯水在 0.1 MPa 的压力下通过在 25°C 环境温度下的注射针头被注射到空心部分，测量渗透过外表面的纯水量。纯水的渗透速度可以通过下式得到。

纯水的渗透速度 $[(L/(m^2 \cdot hr)) = \text{渗透水量}[L]/(\pi \times \text{膜的内径}[m] \times \text{膜的有效长度}[m] \times \text{测定时间}[hr])]$ 。

在本发明中有效长度是指除去插入注射针部分的膜的净长度。

5) 重均分子量 (Mw):

通过 GPC 得到聚苯乙烯分子量。GPC 测量仪器： Toyo Soda Co. Ltd.制造的 LS-8000; 柱：GMHXL; 溶剂：DMF; 柱温：40°C。

6) 膜中的硅残留量:

提取后, 采用 X-光电子能谱 (XPS) 进行空心纤维膜表面碳、氟、氧、氮和硅的元素分析, 从硅的相对元素浓度可以得到膜中硅的残留量 (重量%)。根据该方法, 可以测量膜表面下厚度为 1 nm 部分中硅的残留量。

7) 卷曲度:

将约 1000 根空心纤维膜捆扎成束, 测量空心纤维膜束的周长, 同时给 PET 制造的输送带施加 1 kg 的张力, 所述的带 4 厘米宽, 通过下式可得到空心纤维膜的卷曲度。

卷曲度 = (周长[m]/ π)² / ((空心纤维的外径[m])² × 空心纤维的数量)

8) 涂敷量:

通过以下公式可以得到乙烯-乙烯醇共聚物的涂敷量。

涂敷量 (重量%) = $100 \times \{ (\text{涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的干聚偏 1,1-二氟乙烯膜的重量[g]} - (\text{干聚偏 1,1-二氟乙烯膜的重量[g]})) / (\text{涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的干聚偏 1,1-二氟乙烯膜的重量[g]})$

在 60°C 下的烘箱中干燥直到其恒重得到干膜。

9) 在过滤悬浮水中水的渗透性能保持率:

为表示抗堵塞 (膜污染物) 引起的耐水渗透性能变差的性能, 使用如图 5 示意的设备。将湿的空心纤维膜 2 插入到笔形模块 3 中 (模块包括内径 4 毫米的管 4, 在管的侧壁具有用于原水 1 的进口和出口),

采用外部压力型方法在 11 厘米有效膜长度上进行过滤。首先在过滤压力下纯水经过滤处理，所述的压力可使每 3 天每平方米膜的外表面渗透 10 m^3 的水，收集 2 分钟的渗透水 5，收集的水量作为起始纯水的渗透量。在测量起始纯水时，然后经过二次处理为悬浮水的污水，在相同的过滤压力下过滤 30 分钟，在过滤开始后收集从第 28 分钟~30 分钟的 2 分钟的渗透水，收集的水量被作为过滤悬浮水的水渗透量。原水的引入和排出压力可以通过压力表 6（引入压力）和 7（排出压力）分别测量。通过下式定义悬浮水过滤中的水渗透性能保持率。在 25°C 下进行操作，膜表面的线速度为 0.1 m/sec 。

悬浮水过滤中水的渗透性能保持率[%] = $100 \times (\text{悬浮水过滤中水的渗透量}[\text{g}]) / (\text{起始纯水的渗透量}[\text{g}])$

在本发明中，过滤压力、膜的外表面积和膜表面的线速度按如下定义。

过滤压力[Pa] = $\{(\text{原水引入压力}[\text{Pa}]) + (\text{原水排出压力}[\text{Pa}])\} / 2$

膜的外表面积 $[\text{m}^2]$ = $\pi \times (\text{纤维外径}[\text{m}]) \times (\text{膜的有效长度}[\text{m}])$

膜表面的线速度 $[\text{m/s}]$ = $4 \times (\text{循环水量}[\text{m}^3/\text{g}]) / \{ \pi (\text{笔形管模块的内径}[\text{m}])^2 - \pi (\text{膜的外径}[\text{m}])^2 \}$

本发明通过如下的实施例说明。

（实施例 1）

23 wt%的疏水硅石具有 $0.016 \mu\text{m}$ 的平均主颗粒直径， $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积（AEROSIL-R972(商标)，由 Japan Aerosil Co. Ltd.制造），38 wt%的邻苯二甲酸二辛酯和 6.2 wt%的邻苯二甲酸二丁酯（该两种化合物混合物的 SP 为 $18.59 (\text{MPa})^{1/2}$ ）通过高速混合机进行混合，在

混合物中加入 40wt%的聚偏 1,1-二氟乙烯, 所述的聚偏 1,1-二氟乙烯重均分子量为 290000。(由 Kurela Chemical Industry Co., Ltd.制造), KF Polymer #1000 随后用高速混合机进行进步混合。

最后的混合物通过 48 mm $\varnothing$ 双螺旋挤出机进一步进行熔融混合以制备小球。小球被连续引入到 30 mm $\varnothing$ 双螺旋挤出机, 在 240°C 下从在挤出机顶的圆型环形口中熔融挤出, 同时给空心部分提供空气。挤出的产品在通过空气移动 20 厘米后, 以 20 m/min 的旋转速度通过 40°C 的水浴, 因此使挤出的产品冷却和固体化以获得空心纤维。空心纤维通过一对第一无限轨道型输送带移出设备, 以 20 m/min 的速度被连续移出, 通过调节到 40°C 空间温度的第一加热浴 (0.8 米长), 进一步通过类似第一无限轨道型输送带移出设备的第二无限轨道型输送带移出设备, 以 40 m/min 的速度被连续移出, 因此使纤维拉伸到 2 倍长。而且, 在通过调节到 80°C 空间温度的第二加热浴 (0.8 米长) 后, 通过第三无限轨道型输送带移出设备, 以 30 m/min 的速度将空心纤维连续移出, 因此使纤维收缩到 1.5 倍长, 再通过周长约为 3 米的卷轴进行卷绕。所有的无限轨道型输送带移出设备的无限轨道型输送带含有纤维强化的输送带和由聚硅氧烷橡胶制造的弹性材料, 所述的橡胶被粘合到使其一体化的输送带上, 与空心纤维接触的外表面一侧上的聚硅氧烷橡胶的厚度为 11 毫米, 厚度方向的压缩模量为 0.9 MPa。相对于拉伸纤维长度增加的纤维长度的收缩为 0.5。接着, 空心纤维被捆扎成束, 并将束浸入到 30°C 下的二氯甲烷中 1 小时反复 5 次, 以提取邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯, 干燥。随后, 将束浸入在 50wt%含水的乙醇溶液中 30 分钟, 进一步转移到水中, 并在水中浸入 30 分钟以用水湿润空心纤维。而且, 将束浸入在 40°C 的 5wt%的氢氧化钠水溶液中 1 小时, 在进行这样的步骤两次后, 通过将束浸入到 40°C 的温水中 1 小时用水洗涤 10 次, 以提取疏水性的硅石, 随后干燥束。膜中硅石的残留量为 0.4 wt%。

最后的空心纤维膜的外径为 1.25 毫米, 内径为 0.65 毫米, 孔隙

率速度为 73%，用半干法测量的平均孔径为 0.29 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.37 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.28，纯水的渗透率为 5800 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 8.5 MPa，拉伸破裂伸长为 135%，拉伸模量为 20 MPa，瞬时压缩强度为 0.7 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构，含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。临界表面张力为 54 mN/m，卷曲度为 1.45。

图 6 示意的过滤模块 11 是使用空心纤维膜 12 制造的。过滤模块 11 有效的膜长度为 1 米含有 300 根空心纤维，空心纤维用环氧密封材料 13 在两端彼此封闭。在模块较上的一端，空心纤维膜的空心部分开口，在模块较低的一端，空心纤维膜的空心部分被封闭。具有 2 度（用 HACH COMPANY 制造的 2100P 型测量）混浊度的河水，TOC（总有机碳）为 0.5 ppm（由 Shimadzu Seisakusho Ltd.制造的 TOC-5000A 测定），将其从作为原水和空气进口 14 引入，通过空心纤维的外表面一侧进行过滤，从较高一端的内表面一侧得到过滤水。过滤在预先设定的通量 2.7 $\text{m}/\text{天}$ 下进行 29 分钟，（所述的预先设定的值（ m/day ）是用膜的外表面积（ m^2 ）除过滤流速（ $\text{m}^3/\text{天}$ ）得到的），随后同时进行反洗和涤气 60 秒。反洗时的流速为 4.0 m/d （基于膜的外表面积），涤气中空气的用量为 6.5 L/min ，所述的涤气采用从模块较低部分的用于原水和空气的进口喷射优质空气以除去污染物。这样循环连续运行的结果是，在稳定的横跨膜压力下，模块可以运行 20 天以上。

（实施例 2）

如实施例 1 的方法获得空心纤维膜，不同之处为被拉伸后离开调整到空间温度为 80°C 的第二加热浴（0.8 米长），空心纤维膜被连续通过具有 4 个尖顶的一对粗糙滚轮之间，所述的滚周长约为 0.20 米，置于 20°C 冷却水浴的水表面，旋转速度为 170 rpm，因此空心纤维膜被冷却，同时被周期性地弯曲，此后通过第三无限轨道型输送带移出设备以 30 米/分钟的速度将空心纤维膜移出，并经过提取和干燥，随后

在烘箱中 140°C 下热处理干燥的空心纤维膜 2 小时。膜中硅残留量为 0.4 wt%。

经过热处理的最后的空心纤维膜具有 1.22 mm 的外径, 0.67 mm 的内径, 孔隙率为 73%, 干法测定的平均孔径为 0.28 μm , 泡点法测定的最大孔径为 0.36 μm , 最大孔径和平均孔径的比为 1.29, 及纯水的渗透速度为 4700 L/(m²·hr)。膜的拉伸破裂强度为 10.1 MPa, 拉伸破裂伸长为 120%, 拉伸模量为 44 MPa, 压缩模量为 4.9 MPa, 及瞬时抗压强度为 0.9 MPa。从膜的横断面图像可见, 膜具有三维网络结构含有均一的连通孔道, 在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。临界表面张力为 54 mN/m, 卷曲度为 1.72。

使用经过热处理的空心纤维膜, 按照如实施例 1 相同的方式制造模块, 也以如实施例 1 相同的方式进行过滤、反洗和涤气。连续该循环的结果是, 在稳定的横垮膜压力下模块可以操作 20 天以上(图 3A)。

(实施例 3)

如实施 2 相同的方式得到空心纤维膜, 不同之处在于聚偏 1,1-二氟乙烯聚合物的重均分子量为 310000(SOLVAY Co. 制造的 Solef 6010 (商标))。膜中硅残留量为 0.4 wt%。

经过热处理最后的空心纤维膜的外径为 1.22 μm , 内径为 0.66 μm , 孔隙率为 72%, 干法测定的平均孔径为 0.27 mm, 泡点法测定的最大孔径为 0.35 μm , 最大孔径和平均孔径的比为 1.30, 及纯水的渗透速度为 4700 L/(m²·hr)。膜的拉伸破裂强度为 8.9 MPa, 拉伸破裂伸长为 130%, 拉伸模量为 37 MPa, 压缩模量为 4.4 MPa, 及瞬时抗压强度为 0.9 MPa。从膜的横断面图像可见, 膜具有三维网络结构含有均一的连通孔道, 在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔(图 1)。临界的表面张力为 54 mN/m, 卷曲度为 1.70。使用最后空心纤维膜按照如实施例 1 相同的方式制造模块, 也以相同的方式进行过滤、反洗

和涤气。连续该循环的结果是，在稳定的横垮膜压力下模块可以操作 20 天以上。

（实施例 4）

23wt%疏水性硅石的平均主颗粒直径为 $0.016\ \mu\text{m}$ ，比表面积为 $110\ \text{m}^2/\text{g}$ ，33.3wt%的邻苯二甲酸二辛酯和 3.7wt%的邻苯二甲酸二丁酯（两化合物混合的液态 SP: $18.47\ (\text{MPa})^{1/2}$ ）在高速混合器中进行混合，在混合物中加入 40wt%的分子量为 290000 的聚偏 1,1-二氟乙烯，随后进一步用高速混合器进行混合。最后得到的混合物用 $35\ \text{mm}\varnothing$ 的双螺旋挤出机进行熔融捏和以制备小球。将小球连续引入到 $30\ \text{mm}\varnothing$ 的双螺旋挤出机中，在 230°C 下从挤出机顶部附属的圆环形孔口挤出，同时给空心部分提供空气，随后以 10 米/分钟的旋转速度穿行空气约 20 厘米后，通过熔融挤出将其送入到 40°C 的水浴中，因此使挤出的产品冷却、固化以得到空心纤维。以如实施例 1 相同的方式，空心纤维通过一对第一无限轨道型输送带移出设备，以 $10\ \text{m}/\text{min}$ 的速度被移出，通过调节到 40°C 空间温度的第一加热浴（0.8 米长），进一步由类似第一无限轨道型输送带移出设备的第二无限轨道型输送带移出设备，以 $20\ \text{m}/\text{min}$ 的速度被移出，因此使纤维拉伸到 2 倍长。而且，在离开调节到 80°C 空间温度的第二加热浴（0.8 米长）后，空心纤维被连续通过具有 4 个尖顶的一对粗糙滚轮之间，所述的滚轮周长约为 0.20 米，置于 20°C 冷却水浴的水表面，旋转速度为 170 rpm，此后通过第三无限轨道型输送带移出设备以 15 米/分钟的速度将空心纤维膜移出，因此收缩拉伸的纤维到 1.5 倍长，空心纤维再被卷绕在周长约为 3 米的卷轴上。相对于拉伸纤维长度增加的纤维长度的收缩为 0.5。接着，将空心纤维绕起来，并浸入到 30°C 下的二氯甲烷中 1 小时反复 5 次，以提取邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯，随后干燥膜。随后，将膜浸入在 50%的含水乙醇溶液中 30 分钟，进一步转移到水中，并在水中浸入 30 分钟以用水湿润空心纤维。而且，将空心纤维二次浸入在 40°C 的 5%的氢氧化钠水溶液中 1 小时。将其浸入到 40°C 的温水中 1 小时用水洗涤 10 次，以提取疏水性的硅石，随后干燥。最后

的空心纤维在烘箱中 140°C 下热处理 2 小时，膜中硅石的残留量为 0.4 wt%。

经过热处理的最后的空心纤维膜的外径为 1.90 毫米，内径为 1.05 毫米，孔隙率为 73%，用半干法测量的平均孔径为 0.60 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.96 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.60，纯水的渗透强度为 17000 L/(m² · hr)。膜的拉伸破裂强度为 12.0 MPa，拉伸破裂伸长为 145%，拉伸模量为 50 MPa，压缩模量为 3.4 Mpa，瞬时抗压强度为 0.7 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构，含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。临界表面张力为 54 mN/m，卷曲度为 1.72。

（实施例 5）

23wt%的疏水性硅石的平均主颗粒直径为 0.016 μm ，比表面积为 110 m²/g，33.3wt%的邻苯二甲酸二辛酯和 3.7wt%的邻苯二甲酸二丁酯（两化合物混合的液体 SP: 18.47 (MPa)^{1/2}）在高速混合器中进行混合，在混合物中加入 40wt%的分子量为 290000 的聚偏 1,1-二氟乙烯，随后进一步用高速混合器进行混合。

最后得到的混合物用 35 mm $\varnothing$ 的双螺旋挤出机进行熔融捏和以制备小球。将小球连续引入到 30 mm $\varnothing$ 的双螺旋挤出机中，在 230°C 下从挤出机顶部附属的圆环形孔口挤出，同时给空心部分提供空气，随后以 10 米/分钟的旋转速度穿行空气约 20 厘米后，将其熔融挤出到 40°C 的水溶中，因此使挤出的产品冷却、固化以得到空心纤维，如其本身缠绕在绕轴上。将空心纤维束浸入到 30°C 下的二氯甲烷中 1 小时反复 5 次，以提取邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯，随后干燥束。随后，将束浸入在 50%含水的乙醇溶液中 30 分钟，进一步转移到水中，并在水中浸入 30 分钟以用水湿润空心纤维。而且，将束浸入在 40°C 的 20%的氢氧化钠水溶液中 1 小时，在进行这样的操作 2 次后，将其浸入到 40°C 的温水中 1 小时用水洗涤 10 次，以提取疏水

性的硅石，随后干燥以得到空心纤维。

空心纤维束缠绕在绕轴上，以 10 米/分钟的速度释放，如实施例 1 相同的方式，通过一对第一无限轨道型输送带移出设备以 10 m/min 的速度被移出，通过调节到 40°C 空间温度的第一加热浴（0.8 米长），进一步由类似第一无限轨道型输送带移出设备的第二无限轨道型输送带移出设备，以 20 m/min 的速度被移出，因此使纤维拉伸到 2 倍长。而且，在离开调节到 80°C 空间温度的第二加热浴（0.8 米长）后，通过第三无限轨道型输送带移出设备以 15 米/分钟的速度将空心纤维膜移出，因此收缩纤维到 1.5 倍长，再缠绕在绕轴上。相对于拉伸纤维长度增加的纤维长度的收缩为 0.5。最后空心纤维在烘箱中 100°C 下热处理 1 小时。膜中硅石的残留量为 0.7 wt%。

经过热处理最后的空心纤维膜的外径为 1.90 毫米，内径为 1.05 毫米，孔隙率为 73%，用半干法测量的平均孔径为 0.66 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 1.07 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.62，纯水的渗透速度为 20000 L/(m² · hr)。膜的拉伸破裂强度为 12.2 MPa，拉伸破裂伸长为 140%，拉伸模量为 53 MPa，压缩模量为 1.6 Mpa，及瞬时抗压强度为 0.4 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构，含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。临界表面张力为 58 mN/m，卷曲度为 1.43。

使用经过热处理的空心纤维膜制造如图 6 示意的过滤模块，其具有 21 厘米长的有效膜长度，含有 130 根空心纤维膜，在空心纤维的两端彼此之间用环氧密封材料进行封闭。具有 0.03 度（用 Suido Kiko Co. Ltd. 制造的净化水浊度计 Nigoriban ST-BM 测定）混浊度的自来水，其残留氯含量为 0.2~0.3 ppm，通过空心纤维的外表面一侧进行过滤，从内表面一侧得到过滤水。过滤在预先设定的通量 5.0 m/天下进行 29.5 分钟，随后进行反洗 30 秒，反洗流速为 6.0 m/d。这样连续循环运行的结果是，在稳定的横跨膜压力下，模块可以运行 10 天以上。

(实施例 6)

25wt%的疏水性硅石的平均主颗粒直径为 $0.016\ \mu\text{m}$ ，比表面积为 $110\ \text{m}^2/\text{g}$ ，28.0 wt%的邻苯二甲酸二辛酯和 7.0 wt%的邻苯二甲酸二丁酯（两化合物混合的液体 SP: $18.66\ (\text{MPa})^{1/2}$ ）在高速混合器中进行混合，在混合物中加入 40wt%的分子量为 290000 的聚偏 1,1-二氟乙烯，随后进一步用高速混合器进行混合。

最后得到的混合物用 $48\ \text{mm}\varnothing$ 的双螺旋挤出机进行熔融捏和以制备小球。将小球连续引入到 $30\ \text{mm}\varnothing$ 的双螺旋挤出机中，在 200°C 下从挤出机顶部附属的圆环形孔口挤出，同时给空心部分提供空气，以 2 米/分钟的旋转速度穿行空气约 20 厘米后，将其熔融挤出到 40°C 的水浴中，因此使挤出的产品冷却、固化以得到空心纤维，将其缠绕在绕轴上。将缠绕的空心纤维束浸入到 30°C 下的二氯甲烷中 1 小时反复 5 次，以提取邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯，随后干燥束。随后，将束浸入在 50%含水乙醇溶液中 30 分钟，进一步转移到水中，并在水中浸入 30 分钟以用水湿润空心纤维。而且，将束浸入在 40°C 的 5%的氢氧化钠水溶液中 1 小时，将其浸入到 40°C 的温水中 1 小时用水洗涤 10 次，以提取疏水性的硅石，随后干燥得到空心纤维。

空心纤维束缠绕在绕轴上，以 2 米/分钟的速度释放，如实施例 1 相同的方式，通过一对第一无限轨道型输送带移出设备以 $2\ \text{m}/\text{min}$ 的速度被移出，通过调节到 40°C 的空间温度的第一加热浴（0.8 米长），进一步由类似第一无限轨道型输送带移出设备的第二无限轨道型输送带移出设备，以 $4\ \text{m}/\text{min}$ 的速度被移出，因此使纤维拉伸到 2 倍长。而且，在离开调节到 80°C 空间温度的第二加热浴（0.8 米长）后，通过第三无限轨道型输送带移出设备以 3 米/分钟的速度将空心纤维膜移出，因此收缩到拉伸的 1.5 倍长，再缠绕在绕轴上。相对于拉伸纤维长度增加的纤维长度的收缩为 0.5。最后的空心纤维在烘箱中 100°C 下热处理 1 小时。膜中硅石的残留量为 1.0 wt%。

经过热处理的最后的空心纤维膜的外径为 3.67 毫米, 内径为 2.42 毫米, 孔隙率为 67%, 用半干法测量的平均孔径为 $0.29\ \mu\text{m}$, 用泡点方法测量的最大孔径为 $0.46\ \mu\text{m}$, 最大孔径和平均孔径的比为 1.59, 纯水的渗透速度为 $2700\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 7.3 MPa, 拉伸破裂伸长为 80%, 拉伸模量为 19 MPa, 压缩模量为 1.5 Mpa, 及瞬时抗压强度为 0.3 MPa。从膜的断面图像可见, 膜具有三维网络结构, 含有均一的连通孔道, 在膜的内部看不到 $8\ \mu\text{m}$ 或更大的大孔。临界表面张力为 54 mN/m, 卷曲度为 1.41。

(实施例 7)

3 份重量的乙烯-乙烯醇共聚物 (日本 Synthetic Chemical Industry Co. Ltd.制造的 SOANOL ET3803, 乙烯含量为 38 mol%) 溶解在 100 份重量的混合溶剂中, 所述的混合溶剂含有 50%重量的水和 50%重量的异丙醇, 通过加热混合制备。由实施例 2 得到的经过热处理的 100 根空心纤维膜的束的长度为 150 厘米, 而且两端开口, 将其完全浸入到上述的乙烯-乙烯醇共聚物溶液中 (68°C) 5 分钟。从溶液中取出的空心纤维膜束在室温下干燥 30 分钟, 然后在烘箱中 60°C 下干燥 1 小时以得到涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜。

最后的涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜的外径为 1.22 毫米, 内径为 0.66 毫米, 孔隙率为 70%, 用半干法测量的平均孔径为 $0.27\ \mu\text{m}$, 用泡点方法测量的最大孔径为 $0.35\ \mu\text{m}$, 最大孔径和平均孔径的比为 1.30, 纯水的渗透速度为 $3000\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 11.0 MPa, 拉伸破裂伸长为 100%, 拉伸模量为 49 MPa, 压缩模量为 5.3 Mpa, 及瞬时抗压强度为 0.9 MPa。临界表面张力为 70 mN/m, 卷曲度为 1.74。涂敷量为 2.6 wt%。

在过滤悬浮水中水的渗透性能保持率为 25%。

（实施例 8）

由实施例 5 得到的经过热处理的 100 根空心纤维膜束的长度为 150 厘米，而且两端开口，如实施例 7 相同的方式，将其完全浸入到上述的乙烯-乙烯醇共聚物溶液中 5 分钟。从溶液中取出的空心纤维膜束在室温下干燥 30 分钟，然后在烘箱中 60°C 下干燥 1 小时以得到涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜。

最后的涂敷有乙烯-乙烯醇共聚物的聚偏 1,1-二氟乙烯空心纤维膜的外径为 1.90 毫米，内径为 1.05 毫米，孔隙率为 72%，用半干法测量的平均孔径为 0.58 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.95 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.64，纯水的渗透速度为 16000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 13.7 MPa，拉伸破裂伸长为 120%，拉伸模量为 61 MPa，压缩模量为 1.9 Mpa，及瞬时抗压强度为 0.4 MPa。临界表面张力为 70 mN/m，卷曲度为 1.43。涂敷量为 5.7 wt%。

（对比例 1）

在实施例 3 中，在空心纤维通过第一移出设备以 20 m/min 的速度被移出后，空心纤维膜被缠绕到绕轴上而没有进行，与实施例 3 同样的拉伸、提取和干燥。膜中硅石的残留量为 0.5 wt%。

最后的空心纤维膜的外径为 1.27 毫米，内径为 0.67 毫米，孔隙率为 66%，用半干法测量的平均孔径为 0.20 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.25 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.25，纯水的渗透速度为 2000 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 7.0 MPa，拉伸破裂伸长为 220%，拉伸模量为 90 MPa，压缩模量为 9.2 Mpa，瞬时抗压强度为 1.6 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构，含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。临界表面张力为 52 mN/m，卷曲度为 1.44。

在悬浮水过滤中的水渗透性能的保持率为 14%。

使用空心纤维膜如实施例 1 一样制造模块，并与实施例 1 相同的方式进行过滤、反洗和涤气。连续该循环的结果是，在约 6 天（0-170 小时）的时间里横跨膜压力急剧下降到 0.2 MPa。通过将该模块浸入到含有 5000 ppm 的次氯酸钠和 2%重量氢氧化钠的混合溶液中，用化学品洗涤 6 小时，随后用水洗涤直到 pH 达到中性，进一步通过将该模块浸入到含有 2%重量的硝酸和 2%重量草酸的混合溶液中，用化学品洗涤 2 小时，随后用水洗涤直到 pH 达到中性，因此得到的模块的水渗透性能几乎接近于起始阶段。使用这样的模块，采用与上述相同的方式，以预设的流通量 2.7 m/d 重新开始循环。结果在约 6 小时后横跨膜的压力又增加了，达到 0.3 MPa 的上限，操作几乎不可能进行（170-340 小时）。与上述相同的方式用化学品洗涤该模块以获得起始状态的模块。当通过降低流通量到 2.4 m/d 进行操作时，最后可以进行稳定的操作（340-500 小时）（图 3，B）。

（对比实施例 2）

以与实施例 5 相同的方式得到空心纤维膜，不同之处在于没有进行拉伸、收缩和热处理的步骤。膜中硅石残留量为 0.7 重量%。

最后的空心纤维膜的外径为 1.98 毫米，内径为 1.09 毫米，孔隙率为 66%，用半干法测量的平均孔径为 0.47 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.76 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.62，纯水的渗透速度为 7900 L/(m² · hr)。膜的拉伸破裂强度为 10.7 MPa，拉伸破裂伸长为 280%，拉伸模量为 129 MPa，压缩模量为 6.8 Mpa，瞬时抗压强度为 1.2 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。膜的临界表面张力为 58 mN/m，卷曲度为 1.43。

使用空心纤维膜如实施例 5 一样制造模块，使用这样的模块，以预设的流通量 5.0 m/d 进行过滤 29.5 分钟，接着以 6.0 m/d 的反洗流量

进行反洗 30 秒。连续循环的结果是，在从第 5 天起横跨膜的压力增加，不能进行稳定的操作，与使用实施例 5 的模块所得结果不同（图 4，D）。

（对比实施例 3）

以与实施例 6 相同的方式得到空心纤维膜，不同之处在于没有进行拉伸、收缩和热处理的步骤。膜中硅石残留量为 1.0 重量%。

最后的空心纤维膜的外径为 3.77 毫米，内径为 2.48 毫米，孔隙率为 57%，用半干法测量的平均孔径为 0.20 μm ，用泡点方法测量的最大孔径为 0.28 μm ，最大孔径和平均孔径的比为 1.40，纯水的渗透速度为 700 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr})$ 。膜的拉伸破裂强度为 6.5 MPa，拉伸破裂伸长为 150%，拉伸模量为 55 MPa，压缩模量为 6.6 Mpa，瞬时抗压强度为 1.0 MPa。从膜的断面图像可见，膜具有三维网络结构含有均一的连通孔道，在膜的内部看不到 8 μm 或更大的大孔。膜的临界表面张力为 54 mN/m，卷曲度为 1.41。

工业应用性

本发明的方法得到的空心纤维膜具有密集的孔、高的水渗透性能和适当的拉伸模量。因此当由本发明的空心纤维膜制造模块时，模块具有优异的抗污染耐久性，而且通过涂敷亲水性材料可以提供更高的耐污染性。进一步说，根据本发明，具有上述特征的空心纤维膜可以被稳定的制造而没有缺陷。

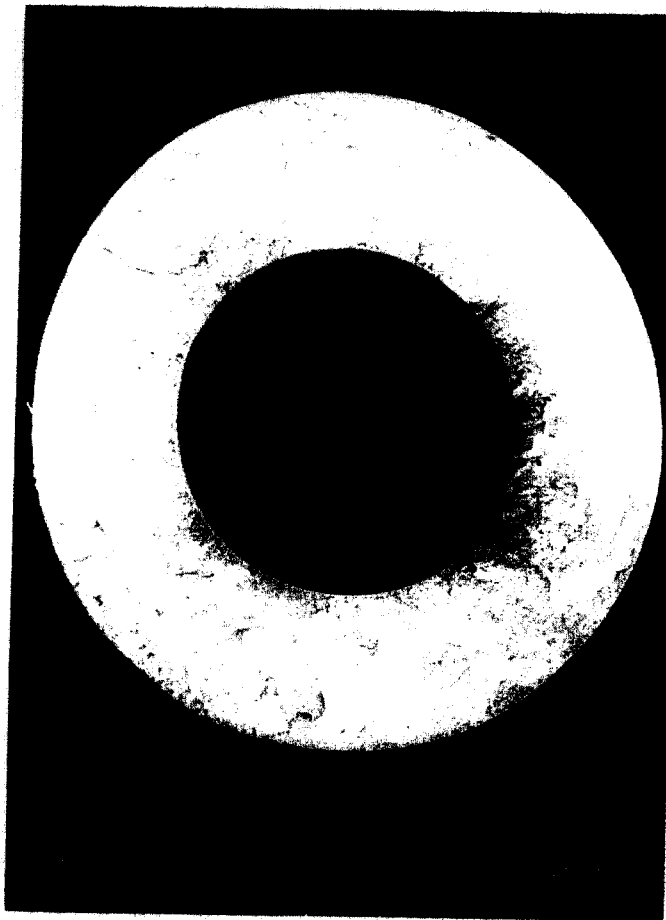
如上所述，由于本发明方法制造的空心纤维膜是空心纤维过滤器膜，在使用时过滤流速高，过滤流速降低小，而且，具有高的抗破裂性能，非常适合在过滤领域应用，例如去除水的浑浊物。

FIG. 1A



3.0 μm

FIG. 1B



430 μm

FIG. 1C



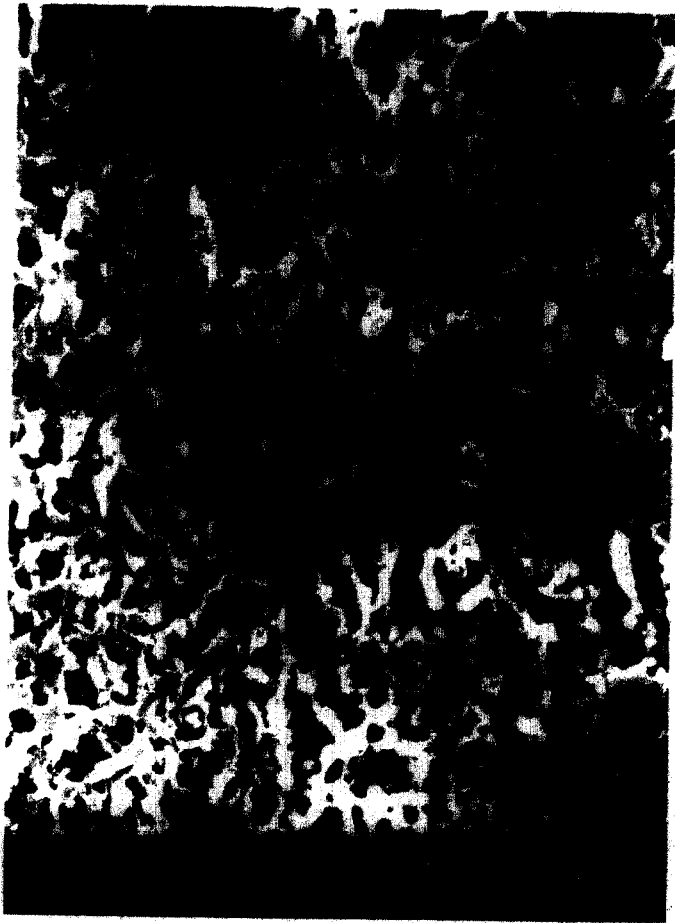
3.0 μm

FIG. 1D



3.0 μm

FIG. 2A



3.0 μm

FIG. 2B



3.0 μm

FIG. 2C



3.0 μm

FIG. 3

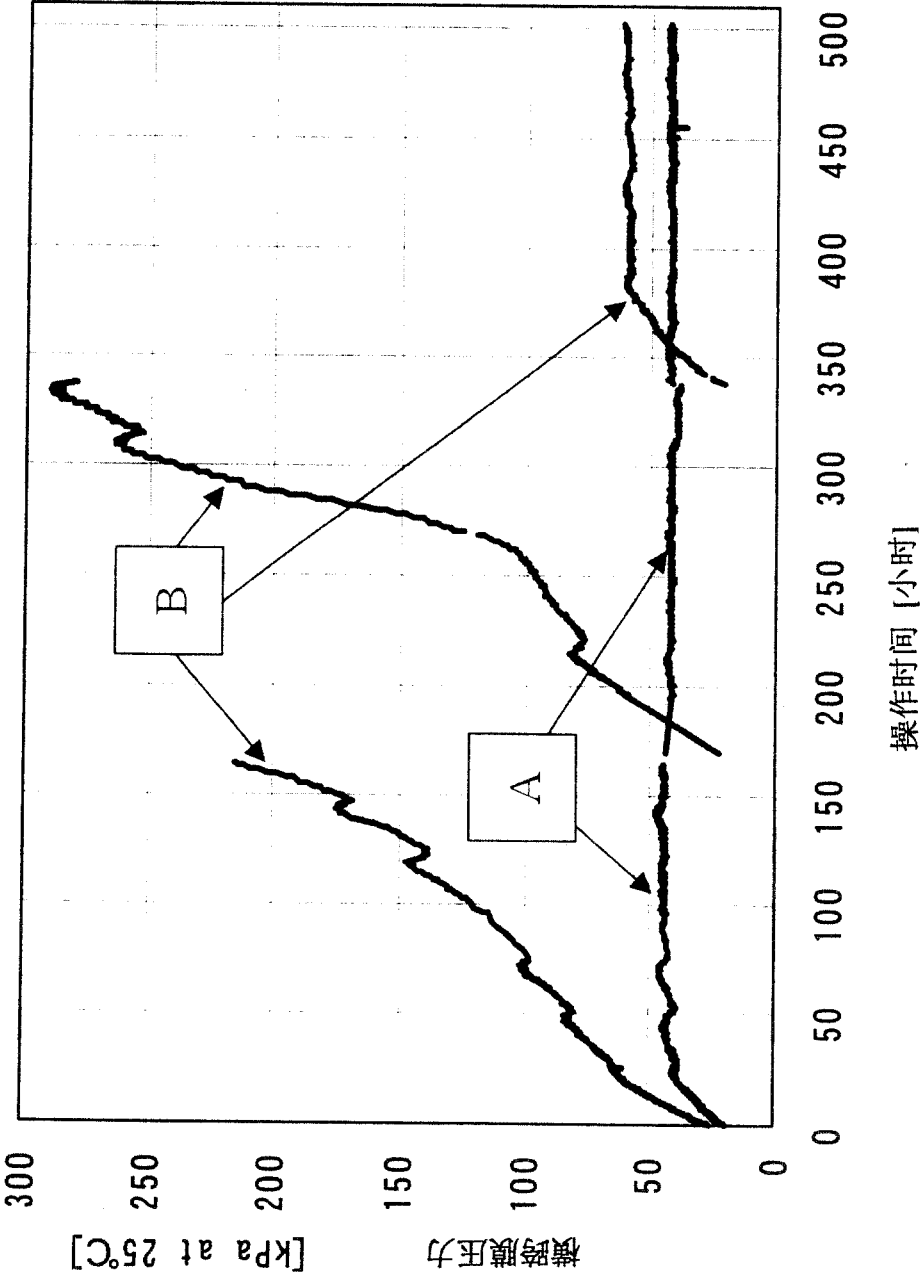


FIG. 4

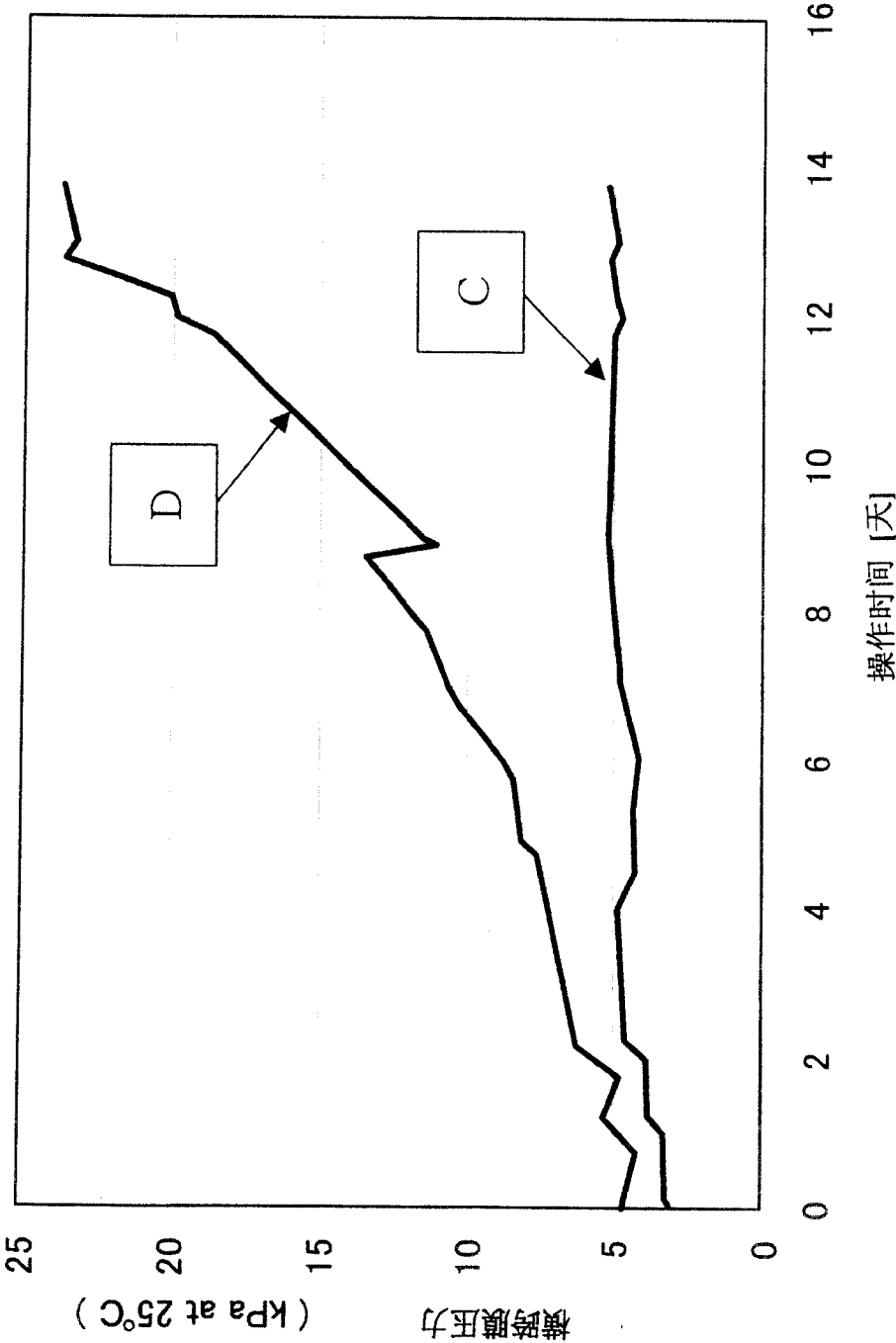


FIG. 5

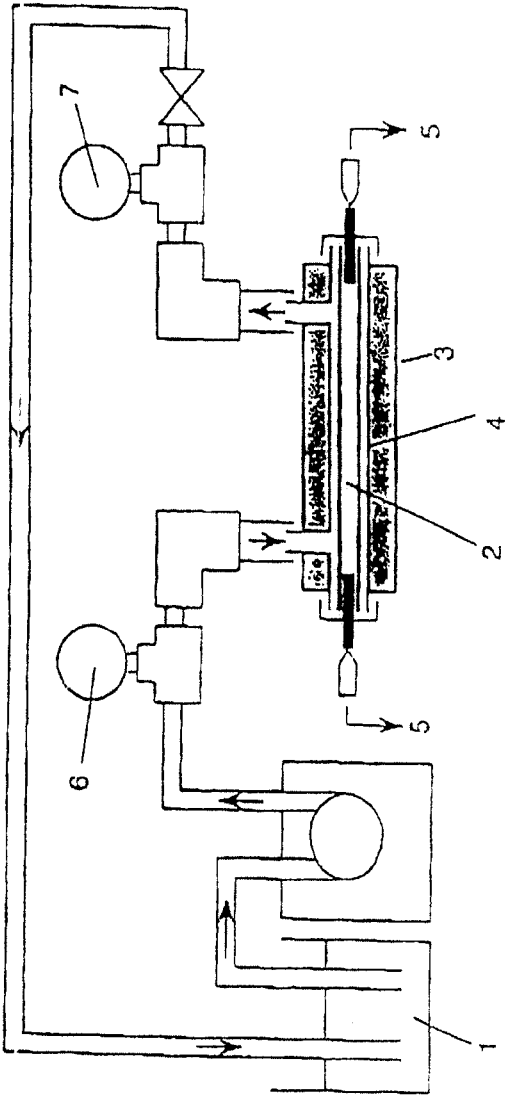


FIG. 6

