

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910097143.8

[43] 公开日 2009 年 9 月 30 日

[11] 公开号 CN 101543731A

[22] 申请日 2009.3.23

[21] 申请号 200910097143.8

[71] 申请人 杭州洁弗膜技术有限公司

地址 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路 525

号浙大科技园 A 楼 C 区 113 室

[72] 发明人 徐又一 计根良 尤健明

[74] 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公司

代理人 周 烽

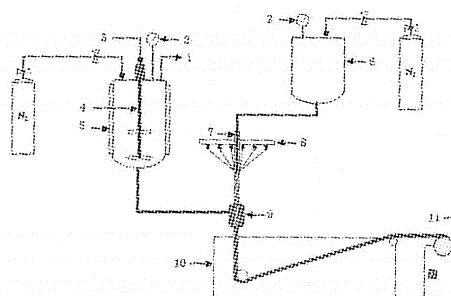
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称

纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于采用了纤维编织-共挤出一体化成膜工艺，即将芯液管固定在编织管中间，同时将纤维束沿着芯液管编织成为纤维编织管，再将铸膜液、芯液、纤维编织管通过挤出模具进行共挤出，并通过相转变法制备纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜。该方法成功地将纤维编织管嵌入在中空纤维膜的本体中，并将芯液引入到编织管的内腔，有效地控制了中空纤维膜的内径，从而解决了传统涂敷工艺制备纤维编织管增强中空纤维膜中聚合物层与编织纤维管易脱离、中空纤维内腔易堵塞等技术难题，从而得到了耐高反洗压力、高力学强度、高通量、高截留性能、亲水性聚合物中空纤维微孔膜。



1. 一种纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

(1) 制备铸膜液: 将聚合物、溶剂、非溶剂、亲水化改性剂在 80~140°C 温度下在反应釜中搅拌 12~24 小时, 过滤、真空脱泡 12~36 小时, 得到铸膜液。

(2) 纤维编织共挤出一体化成膜: 铸膜液在 0.1~0.4MPa 压力下, 通过压力挤出进入挤出模具。芯液在 0.01~0.05MPa 压力下, 经芯液管, 通过压力挤出进入挤出模具。将编织机丝架上的纤维束沿着芯液管进行“人”字形交叉编织, 使得芯液管固定在编织好的纤维编织管中间, 纤维编织管在摩擦轮的带动下, 以 0.5~6m/min 的前行速度下进入挤出模具。将铸膜液、芯液、纤维编织管通过挤出模具进行共挤出, 浸入凝固浴中发生相分离, 得到纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜。

(3) 后处理: 将得到的中空纤维微孔膜在 40~90°C 热水中浸泡 1~24 小时, 进行亲水化后处理; 将亲水化处理后的中空纤维微孔膜在 20~60°C 干燥 2~48 小时, 干燥后得到亲水性聚合物中空纤维微孔膜。

2、根据权利要求 1 所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述聚合物、溶剂、非溶剂、亲水化改性剂的质量百分比分别为 10~40%、45~80%、5~20%和 2~10%。

3、根据权利要求 1 所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述聚合物为聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯、醋酸纤维素、聚醚醚酮, 聚酰亚胺, 聚酰胺酰亚胺或聚醚酰亚胺。

4、根据权利要求 1 所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述溶剂为 N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜、三乙酸甘油酯、磷酸三乙酯的一种或几种的混合。

5、根据权利要求 1 所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述非溶剂为丙二醇、丙三醇、三甘醇、聚乙二醇的一种或几种的混合。

6、根据权利要求 1 所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法, 其特征在于, 所述亲水改性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚(甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯)、N-乙烯吡咯烷酮-醋酸乙烯共聚物的一种或几种的混合。

-
- 7、根据权利要求1所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于，所述纤维束由100~3000根纤维丝组成。
 - 8、根据权利要求7所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于，所述纤维丝的丹尼尔数为0.1~1丹尼尔。纤维丝为锦纶、腈纶、丙纶、涤纶、氯纶、维纶、氨纶或玻璃纤维。
 - 9、根据权利要求1所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于，所述凝固浴为 H_2O 与溶剂的混合溶液或 H_2O 与非溶剂的混合溶液，其中 H_2O 的重量百分比浓度均为50~100%，凝固浴温度为30~90℃。
 - 10、根据权利要求1所述纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于，所述芯液为 H_2O 与溶剂的混合溶液或 H_2O 与非溶剂的混合溶液，其中 H_2O 的重量百分比浓度均为50~100%，芯液温度为20~80℃。

纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法

技术领域

本发明属于聚合物分离膜材料制备和改性技术领域，尤其涉及一种纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法。

背景技术

聚合物中空纤维微孔膜是聚合物分离膜材料的一种重要结构形式，其优点是比表面积大、填装密度高、体积小、处理效率高、生产工艺简单，现在已广泛应用到水处理、化工、电子、医药、食品加工等领域。由于聚合物中空纤维膜的内在结构是多孔结构，从而它的力学强度不高，在实际应用中往往会出现断丝现象。为了提高聚合物中空纤维膜的力学强度，Hayano 等人（US Patent No.4, 061, 821）最先提出了一种纤维编织管涂敷技术用于制备聚合物复合中空纤维微孔膜。由于该技术只是将铸膜液简单地涂敷在纤维编织管的外表面，因此很难控制铸膜液向纤维编织管内渗入的量，往往会出现中空纤维内腔堵塞的问题。为了解决这个问题，加拿大 Zenon 公司（US Patent No. 5, 472, 607, US2003/0098275A1, WO 00/78437 A1）公开了一种制备真正意义上的聚合物复合中空纤维微孔膜技术。该技术通过减小纤维束的丹尼尔数、增加纤维束的编织紧密度以及改进纤维束的编织方式，使得铸膜液与纤维编织管共挤出进行涂敷时不至于渗入到编织管内部。由该技术制备的聚合物复合中空纤维微孔膜只有薄薄的一层聚合物分离膜，其厚度为 0.01~0.1mm，因此所得到的膜的水通量大大增加，跨膜压力大大降低。但是，该中空纤维膜只是将聚合物分离膜复合在纤维编织管的外表面，因此聚合物分离膜与纤维编织管之间的结合能力不好，在对膜进行反向清洗过程中，聚合物分离膜与纤维编织管间易发生脱落。近期，韩国 Kolon 工业株式会社（US2008/0292823A1, US2008/ 0305290A1, WO 2008/097011A1）公开了一种通过调节纤维编织管的行走速度与铸膜液挤出量的比值来控制铸膜液渗入量的技术。通过该技术可以将铸膜液的渗入量控制在 30%以内，所得到复合中空纤维微孔膜具有厚度小于 0.2mm 的一层聚合物分离膜。虽然该技术在一定程度上加强了分离膜与纤维编织管之间的结合力，但是

没有彻底解决复合中空纤维微孔膜在反洗过程中聚合物分离膜与纤维编织管脱离的问题。

Hayano 等人刚开始提出的嵌入包埋式纤维编织管增强技术是可以彻底解决反洗过程中聚合物分离膜与纤维编织管脱离问题的有效手段，只是没有有效手段来控制铸膜液向编织管内腔渗入的量。在传统的制备中空纤维微孔膜工艺中，都是利用芯液用于中空纤维膜内腔的成型。但是，以上所述的几种涂覆技术都是将编织好的纤维编织管与铸膜液共挤出进行涂敷，因此不可能将芯液引入至编织管内腔。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：一种纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 制备铸膜液：将聚合物、溶剂、非溶剂、亲水化改性剂在 80~140°C 温度下在反应釜中搅拌 12~24 小时，过滤、真空脱泡 12~36 小时，得到铸膜液。

(2) 纤维编织共挤出一体化成膜：铸膜液在 0.1~0.4MPa 压力下，通过压力挤出进入挤出模具。芯液在 0.01~0.05MPa 压力下，经芯液管，通过压力挤出进入挤出模具。将编织机丝架上的纤维束沿着芯液管进行“人”字形交叉编织，使得芯液管固定在编织好的纤维编织管中间，纤维编织管在摩擦轮的带动下，以 0.5~6m/min 的前行速度下进入挤出模具。将铸膜液、芯液、纤维编织管通过挤出模具进行共挤出，浸入凝固浴中发生相分离，得到纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜。

(3) 后处理：将得到的中空纤维微孔膜在 40~90°C 热水中浸泡 1~24 小时，进行亲水化后处理；将亲水化处理后的中空纤维微孔膜在 20~60°C 干燥 2~48 小时，干燥后得到亲水性聚合物中空纤维微孔膜。

本发明与现有技术相比，具有的有益效果是：

- (1) 采用了纤维编织-共挤出一体化工艺，将芯液引入到编织管内部，有效地控制铸膜液向编织管内腔渗入的量，成功地解决了传统涂敷工艺中纤维编织增强聚合物中空纤维微孔膜内腔易堵塞的技术难题。
- (2) 纤维编织增强层是嵌入在中空纤维膜的本体中，相对于复合膜而言，能耐更高的反洗压力，膜在长期使用中，不易发生聚合分离膜与纤维编织层之

间的脱离。

- (3) 采用大分子亲水改性剂对膜进行共混亲水改性，大分子亲水改性剂在膜及膜孔表面自组装形成超薄水凝胶层，膜亲水性好。
- (4) 所得纤维编织增强聚合物中空纤维微孔膜同时具有大通量和高截留，亲水性和抗污染性强，力学性能及抗反洗性能高。

附图说明

图1是纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备工艺与流程图；

图2是纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的示意图；

图3中，(a)是实施例1中纤维编织管嵌入增强型PVDF中空纤维微孔膜的外表面SEM照片；(b)是实施例1中纤维编织管嵌入增强型PVDF中空纤维微孔膜的内表面SEM照片；

图中：1、料液釜，2、压力表，3、搅拌器，4、搅拌桨，5、加热套，6、芯液釜，7、芯液管，8、编织机，9、摩擦轮，10、挤出模具，11、水槽，12、收卷，13、PVDF膜本体，14、纤维编织层。

具体实施方式

本发明纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜的制备方法，包括如下步骤：

- 1、制备铸膜液：将聚合物、溶剂、非溶剂、亲水化改性剂在80~140℃温度下在反应釜中搅拌12~24小时，过滤、真空脱泡12~36小时，得到铸膜液；
- 2、纤维编织共挤出一体化成膜：铸膜液在0.1~0.4MPa压力下，通过压力挤出进入挤出模具；芯液（中空成型液）在0.01~0.05MPa压力下，经芯液管，通过压力挤出进入挤出模具；将编织机丝架上的纤维束沿着芯液管进行“人”字形交叉编织，使得芯液管固定在编织好的纤维编织管中间，纤维编织管在摩擦轮的带动下，以0.5~6m/min的前行速度下进入挤出模具；将铸膜液、芯液、纤维编织管通过挤出模具进行共挤出，浸入凝固浴中发生相分离，得到纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜；
- 3、后处理：将得到的中空纤维微孔膜在40~90℃热水中浸泡1~24小时，进行亲水化后处理；将亲水化处理后的中空纤维微孔膜在20~60℃干燥2~48小时，干燥后得到亲水性聚合物中空纤维微孔膜。

聚合物为聚砜、聚醚砜、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯、醋酸纤维素、聚醚醚酮，聚酰亚胺，聚酰胺酰亚胺或聚醚酰亚胺，重量百分比浓度为 10~40%。溶剂为 N，N-二甲基乙酰胺、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、环丁砜、三乙酸甘油酯、磷酸三乙酯的一种或几种的混合，重量百分比浓度为 45~80%。非溶剂为丙二醇、丙三醇、三甘醇、聚乙二醇（200，400 和 600）的一种或几种的混合，重量百分比浓度为 5~20%。亲水改性剂为聚乙烯吡咯烷酮、聚（甲基丙烯酸甲酯-单甲醚聚氧化乙烯甲基丙烯酸甲酯）、N-乙烯吡咯烷酮-醋酸乙烯共聚物的一种或几种的混合，重量百分比浓度为 2~10%。

纤维束由 100~3000 根纤维丝组成。纤维丝的丹尼尔数为 0.1~1 丹尼尔。纤维丝为锦纶、腈纶、丙纶、涤纶、氯纶、维纶、氨纶或玻璃纤维。凝固浴为 H_2O 与溶剂的混合溶液或 H_2O 与非溶剂的混合溶液，其中 H_2O 的重量百分比浓度均为 50~100%，凝固浴温度为 30~90℃。芯液为 H_2O 与溶剂的混合溶液或 H_2O 与非溶剂的混合溶液，其中 H_2O 的重量百分比浓度均为 50~100%，芯液温度为 20~80℃。

本发明性能测定：水通量采用实验室自制的死端外压过滤装置进行测定，即清洗后的湿膜先在 0.15MPa 预压 30min，然后在 0.1MPa 测定其外压水通量，并测定 pH 为 7.4 的 BSA（分子量为 6，7000）溶液的截留率，经水清洗后继续测定通量恢复率。抗反洗压力用膜在水在反洗加压过程中破裂时的压力来表征。干燥后的干膜表面接触角通过 OCA20（Dataphysics, Germany）的接触角测量仪测定。干膜的表面及断面形态通过场发射扫描电镜 SIRION-100（FEI, Finland）观察。

下面根据实施例详细描述本发明，本发明的目的和效果将变得更加明显。

实施例 1：

1、将聚偏氟乙烯（重量百分比浓度为 15%）、N，N-二甲基乙酰胺（重量百分比浓度为 70%）、聚乙二醇 600（重量百分比浓度为 10%）、聚乙烯吡咯烷酮（重量百分比浓度为 5%）在 90℃ 温度下在反应釜中搅拌 12 小时，过滤、真空脱泡 24 小时，得到铸膜液；

2、铸膜液在 0.2MPa 压力下，通过压力挤出进入挤出模具；25℃ 的 H_2O 作为芯液在 0.01MPa 压力下，经芯液管，通过压力挤出进入挤出模具；将编制机丝架上的由 200 根 0.5 丹尼尔涤纶丝组成的纤维束沿着芯液管进行“人”字形交叉编织，使得芯液管固定在编织好的纤维编织管中间，纤维编织管在摩擦轮的带动下，以 3 m/min 的前行速度下进入挤出模具；将铸膜液、芯液、纤维编织

管通过挤出模具进行共挤出，浸入 60℃ H₂O 中发生相分离，得到纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜；

3、将得到的中空纤维微孔膜在 60℃ 热水中浸泡 6 小时，进行亲水化后处理；将亲水化处理后的中空纤维微孔膜在 25℃ 干燥 24 小时，干燥后得到亲水性聚合物中空纤维微孔膜。

性能测定：水通量采用实验室自制的死端外压过滤装置进行测定，即清洗后的湿膜先在 0.15MPa 预压 30min，然后在 0.1MPa 测定其外压水通量，并测定 pH 为 7.4 的 BSA（分子量为 6，7000）溶液的截留率，经水清洗后继续测定通量恢复率。抗反洗压力用膜在水在反洗加压过程中破裂时的压力来表征。干燥后的干膜表面接触角通过 OCA20（Dataphysics，Germany）的接触角测量仪测定。干膜的表面及断面形态通过场发射扫描电镜 SIRION-100（FEI，Finland）观察。所制备的纤维编织增强 PVDF 膜的水通量、截留率、抗反洗压力、接触角、断裂强度见附表 1。纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜示意图见附图 2，膜的 SEM 形态见附图 3。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PVDF	DMAC	PEG-600	PVP
	15wt%	70wt%	10wt%	5wt%
	90℃ 加热搅拌 12h 至溶解； 过滤、真空脱泡 24hr 得到均相铸膜液。			
纤维编织-共挤出-一体化成膜	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.2MPa	25℃ H ₂ O， 0.01MPa	纤维束：200 根 0.5 丹 尼尔涤纶丝，3 m/min	H ₂ O， 60℃
后处理	亲水化：在 60℃ 热水中浸泡 6 小时； 干燥：在 25℃ 干燥 24 小时。			

实施例 2：
制备步骤同实施例 1。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PVDF	DMAC	PEG-600	PVP
	15wt%	70wt%	10wt%	5wt%
	90℃ 加热搅拌 12h 至溶解； 过滤、真空脱泡 24hr 得到均相铸膜液。			

纤维编织-共挤出一体化成膜	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.2MPa	25°C H ₂ O, 0.01MPa	纤维束: 150 根 0.7 丹 尼尔玻璃纤维, 1.5 m/min	H ₂ O, 60°C
后处理	亲水化: 在 60°C 热水中浸泡 6 小时; 干燥: 在 25°C 干燥 24 小时。			

实施例 3:

制备步骤同实施例 1。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PVDF	DMAC/GTA (70wt/30wt)	PEG-600	P (MMA-r-POEM)
	27wt%	65wt%	5wt%	3wt%
	140°C 加热搅拌 24h 至溶解; 过滤、真空脱泡 36hr 得到均相铸膜液。			
纤维编织-共挤出一体化成膜	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.4MPa	H ₂ O/PEG200 (50/50), 25°C 0.01MPa	纤维束: 200 根 0.5 丹 尼尔涤纶丝, 1.5 m/min	H ₂ O, 60°C
后处理	亲水化: 在 60°C 热水中浸泡 12 小时; 干燥: 在 25°C 干燥 24 小时。			

实施例 4:

制备步骤同实施例 1。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PES	DMAC	PEG-600	PVP
	20wt%	65wt%	10wt%	5wt%
	90°C 加热搅拌 12h 至溶解; 过滤、真空脱泡 24hr 得到均相铸膜液。			
纤维编织-共挤出一体	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.2MPa	25°C H ₂ O,	纤维束: 200 根 0.5 丹	H ₂ O,

化成膜		0.01MPa	尼尔涤纶丝, 3 m/min	60°C
后处理	亲水化: 在 60°C 热水中浸泡 6 小时; 干燥: 在 25°C 干燥 24 小时。			

实施例 5: 制备步骤同实施例 1。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PAN	DMAC	PEG-600	PVP
	18wt%	70wt%	7wt%	5wt%
	90°C 加热搅拌 12h 至溶解; 过滤、真空脱泡 24hr 得到均相铸膜液。			
纤维编织- 共挤出一体 化成膜	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.2MPa	25°C H ₂ O, 0.01MPa	纤维束: 200 根 0.5 丹 尼尔涤纶丝, 3 m/min	H ₂ O, 60°C
后处理	亲水化: 在 60°C 热水中浸泡 6 小时; 干燥: 在 25°C 干燥 24 小时。			

实施例 6:

制备步骤同实施例 1。

铸膜液制备	聚合物	溶剂	非溶剂	亲水改性剂
	PVC	DMAC	PEG-600	PVP
	15wt%	70wt%	10wt%	5wt%
	90°C 加热搅拌 12h 至溶解; 过滤、真空脱泡 24hr 得到均相铸膜液。			
纤维编织- 共挤出一体 化成膜	铸膜液	芯液	纤维编织管	凝固浴
	0.2MPa	25°C H ₂ O, 0.01MPa	纤维束: 200 根 0.5 丹 尼尔涤纶丝, 3 m/min	H ₂ O, 60°C
后处理	亲水化: 在 60°C 热水中浸泡 6 小时; 干燥: 在 25°C 干燥 24 小时。			

附表一:

PVDF 中空纤维复合微孔膜的结构与性能参数。

样品号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

水通量 (L/m ² h)	650	586	759	468	563	634
截留率 BSA (%)	93.2	94.6	90.1	96.4	94.9	95.4
通量恢复率 (%)	93.3	94.0	89.8	95.5	94.5	95.1
反洗膜破裂 压力 (MPa)	5.2	4.8	5.7	4.9	5.1	4.8
接触角 (°)	60.1	59.7	52.4	58.6	57.6	55.7
断裂强度 (MPa)	19.5	22.4	19.7	19.4	19.5	19.1

本发明主要通过纤维编织-共挤出一体化工艺，将芯液管固定在编织管中间，同时将纤维束沿着芯液管编织成为纤维编织管，将铸膜液、芯液、纤维编织管通过挤出模具进行共挤出，并通过相转变法制备纤维编织管嵌入增强型聚合物中空纤维微孔膜（附图1）。该膜具有大通量、高截留率、亲水性、抗污染、耐高反洗压力和高力学强度等优异性能，可应用于工业及市政污水的处理、饮用水净化、中水回用、生物医用、化工、电子、食品加工等多个领域。所采取的技术手段主要包括：纤维编织工艺与共挤出工艺的一体化控制，共混亲水化改性以及相转化法膜结构控制。

上述实施例用来解释说明本发明，而不是对本发明进行限制，在本发明的精神和权利要求的保护范围内，对本发明作出的任何修改和改变，都落入本发明的保护范围。

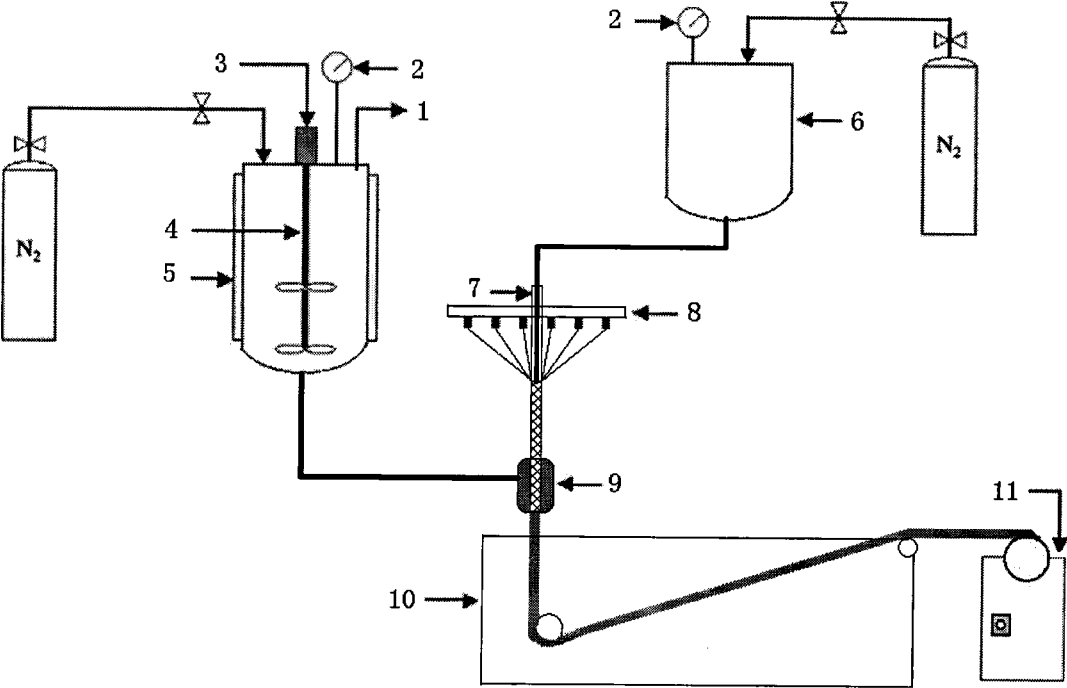


图 1

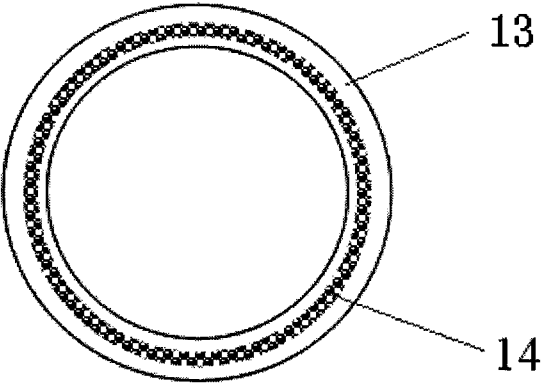
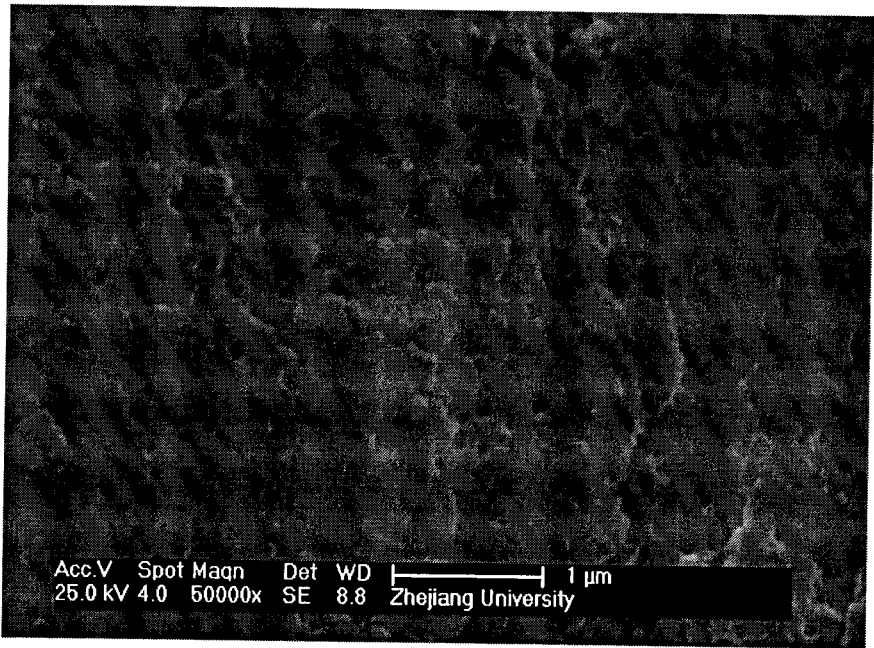
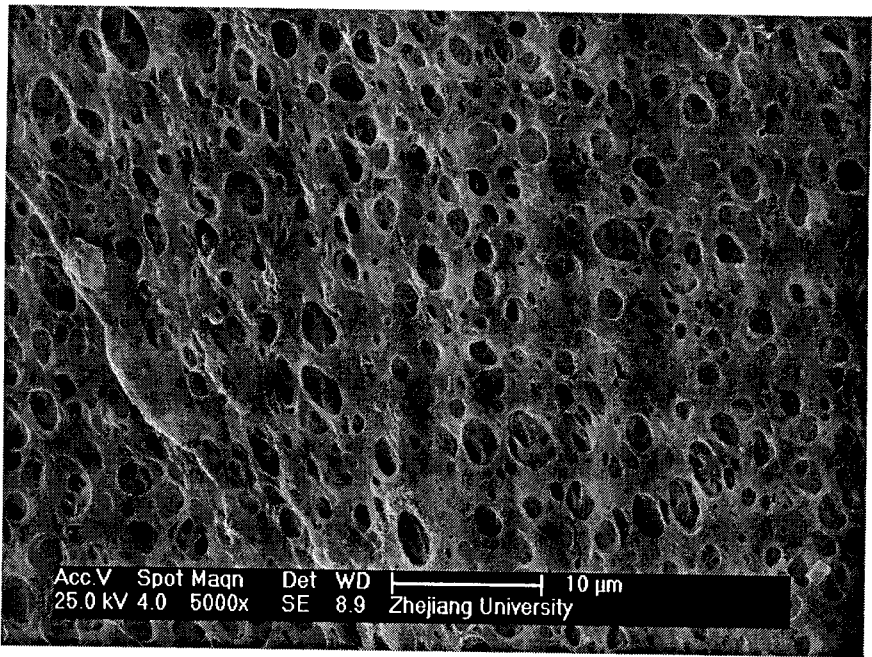


图 2



(a)



(b)

图 3