



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101890310 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 06

(21) 申请号 201010153192. 1

至第 2 页 .

(22) 申请日 2010. 04. 23

CN 101342468 A, 2009. 01. 14, 说明书第 1 页

至第 2 页 .

(73) 专利权人 苏州膜华材料科技有限公司

地址 215200 江苏省苏州市吴江经济开发区
柳胥路 479 号

审查员 杨坤

(72) 发明人 奚韶锋 洪耀良 陈翠仙

(51) Int. Cl.

B01D 71/34 (2006. 01)

B01D 69/08 (2006. 01)

B01D 67/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-210954 A, 2003. 07. 29, 说明书第 0001 段至第 0009 段 .

JP 特开 2008-105016 A, 2008. 05. 08, 说明书第 0001 段至第 0010 段 .

CN 101293184 A, 2008. 10. 29, 说明书第 1 页

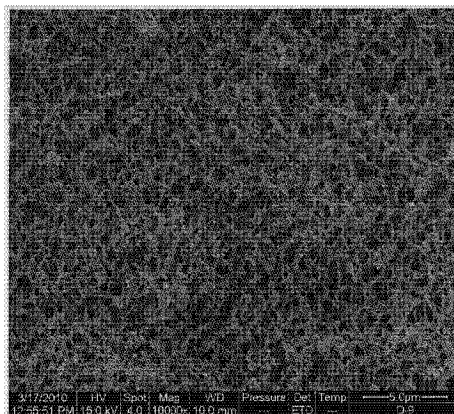
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

稀释剂为乙酸-2-乙氧基乙酯和聚乙二醇的多孔膜及制法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚偏氟乙烯多孔中空纤维膜及其制备方法, 其制膜的配方及其含量以质量百分比计: 第一聚合物 P₁: 聚偏氟乙烯 (PVDF) 25 ~ 45 %; 第二聚合物 P₂: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 0 ~ 3 %; 第三聚合物 P₃: 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 0. 9 ~ 2 %; 第一稀释剂 D₁: 乙酸-2-乙氧基乙酯 29 ~ 50 %; 第二稀释剂 D₂: 聚乙二醇 600, 19 ~ 27 %; 采用本发明制备的 PVDF 中空纤维超、微滤膜, 具有优良的化学稳定性, 抗污染、强度高的中空纤维膜, 能为 MBR 工艺提供高性能的膜产品。



1. 一种中空纤维膜,其制膜的配方及其含量以质量百分比计:

第一聚合物 P ₁ : 聚偏氟乙烯 (PVDF)	25~45%
第二聚合物 P ₂ : 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	0~3%
第三聚合物 P ₃ : 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	0.9~2%
第一稀释剂 D ₁ : 乙酸-2-乙氧基乙酯	29~50%
第二稀释剂 D ₂ : 聚乙二醇 600	19~27%

所述第一和第二稀释剂混合溶剂中加入成核剂 N:尼泊金甲酯,且成核剂的加入量(质量比)为 $N/P_1 = 4\%$

其中所述的聚偏氟乙烯重均分子量为 300000,所述聚甲基丙烯酸甲酯重均分子量为 70000,所述聚乙烯吡咯烷酮粘均分子量为 130000。

2. 根据权利要求 1 所述的中空纤维膜,其中各成份的质量比为:

$$P_2/P_1 = 0 \sim 0.12,$$

$$P_3/P_1 = 0.02 \sim 0.08,$$

$$D_1/D_2 = 1.2/1 \sim 2.5/1,$$

$$P/(P+D) = (25 \sim 45)\%, \text{其中 } P = P_1+P_2+P_3, D = D_1+D_2$$

其中 P+D 为百分之百

$$N/P_1 = 4\%。$$

3. 根据权利要求 2 所述的中空纤维膜,其中各成份的质量比为:

$$\text{其中所述 } P_2/P_1 = 0 \sim 0.04,$$

$$\text{其中所述 } P_3/P_1 = 0.03 \sim 0.05,$$

$$\text{其中所述 } D_1/D_2 = 1.4/1 \sim 2/1,$$

$$\text{其中所述 } P/(P+D) = (30 \sim 40)\%$$

$$N/P_1 = 4\%。$$

4. 权利要求 1-3 任一项所述的中空纤维膜的制备方法,包括下列步骤:

(1) 聚合物材料的预处理

将聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮在烘干机中进行干燥,烘干温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$;

(2) 制膜共混物原料的制备

将聚偏氟乙烯 P₁、聚甲基丙烯酸甲酯 P₂ 与聚乙烯吡咯烷酮 P₃, 乙酸-2-乙氧基乙酯 D₁ 与聚乙二醇 600D₂ 按比例称量后,先后置于搅拌釜中,在 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ 的温度下进行搅拌溶解,搅拌时间为 $15 \sim 25$ 小时,搅拌转速为 $80 \sim 120$ 转/分,将溶解均匀的制膜高分子溶液在空气中冷却造粒,得到共混物原料;

(3) 中空纤维膜的挤出、成形

(4) 稀释剂浸取

将制成的中空纤维中间体浸入反渗透水中,脱除膜中的稀释剂混合物,水温为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,浸取时间为 $8 \sim 12$ 小时;

(5) 晾干

将制成的中空纤维膜在室温下晾干即得中空纤维膜制品。

5. 权利要求 4 所述的制备方法,其中步骤(1)中的温度为 60 ~ 70℃。

6. 权利要求 4 所述的制备方法,其中步骤(2)中所述的搅拌时间为 22 ~ 24 小时,所述的搅拌转速为 90 ~ 100 转 / 分。

7. 权利要求 4 所述的制备方法,其中步骤(3)包括以下步骤:

(3-1) 将上述共混物原料加入双螺杆挤出机中熔融挤出;

(3-2) 挤出的熔融共混物经过过滤器和纺丝泵,从中空纤维环形口模中挤出,形成中空的初生纤维;

(3-3) 将上述初生纤维在空气中降温,然后在冷却液中冷却固化,经收卷机收卷,制成中空纤维中间体。

8. 权利要求 7 所述的制备方法,其中步骤(3-1)中原料的加料速度为 8kg/h,挤出机沿螺杆长度方向分为 8 个区段进行加热,8 个区段的温度范围为 110 ~ 160℃,螺杆转速为 120 转 / 分。

9. 权利要求 7 所述的制备方法,其中步骤(3-2)中环形口模单孔的外径为 5.5 毫米(mm),内径为 5.0 毫米,温度为 140 ~ 150℃,环形口模中心孔通入氮气,氮气的压力为 20 ~ 40 毫米水柱(mmH₂O)。

10. 权利要求 9 所述的制备方法,其中氮气压力为 25 ~ 30 毫米水柱(mmH₂O)。

11. 权利要求 7 所述的制备方法,其中步骤(3-3)中将上述初生纤维在温度为 5 ~ 25℃的空气中降温,收卷机收卷速度为 10 ~ 15m/min,冷却液为乙酸-2-乙氧基乙酯 C₁、聚乙二醇 600C₂、及水 C₃ 三者的混合液,冷却液温度为 5 ~ 40℃。

12. 权利要求 11 所述的制备方法,其中所述冷却液的温度为 10 ~ 30℃。

13. 权利要求 7 所述的制备方法,其中从口模出口到冷却液面的空气间隙保持为 10 ~ 30 厘米。

14. 权利要求 13 所述的制备方法,其中空气间隙为 15 ~ 20 厘米。

15. 权利要求 11 所述的制备方法,其中三者混合的比例是(质量比):

$$(C_1+C_2)/C_3 = 1/1 \sim 2/1, C_1/C_2 = 1.2/1 \sim 2.5/1。$$

16. 权利要求 12 所述的制备方法,其中三者混合的比例是(质量比):

$$(C_1+C_2)/C_3 = 1.2/1 \sim 1.5/1, C_1/C_2 = 1.4/1 \sim 2/1。$$

17. 权利要求 4 所述的制备方法,其中步骤(4)中所述的水温为 60 ~ 70℃,时间为 9 ~ 10 小时。

稀释剂为乙酸-2-乙氧基乙酯和聚乙二醇的多孔膜及制法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚偏氟乙烯 (PVDF) 多孔中空纤维膜及其制法, 尤其是涉及一种稀释剂为乙酸-2-乙氧基乙酯和聚乙二醇的聚偏氟乙烯 (PVDF) 多孔中空纤维膜及其制法。

背景技术

[0002] 膜生物反应器工艺 (MBR) 是一种新型、高效的污水处理技术, 它可以同时实现生物催化反应及水与降解物质的分离, 使水资源得以再生, 实现回用水质标准。是当代先进、高效和低能耗的废水深度处理及再生回用新技术。其中制备强度高、抗污染性能好、低成本的超滤膜和微滤膜, 是膜生物反应器工艺的核心技术。但目前大多数商品化的超、微滤膜效果均不理想, 无法满足工业生产的要求。另一方面, 目前超、微滤膜多数采用非溶剂致相分离法制备, 所制出的膜大多包含指状大空腔结构, 膜孔径分布不均匀、强度差, 在污水中使用易断丝, 膜寿命短, 不适于在膜生物反应器工艺中应用。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提出一种适于在膜生物反应器工艺中应用的聚偏氟乙烯多孔中空纤维膜及其制法。

[0004] 本发明提供的聚偏氟乙烯多孔中空纤维膜, 其制膜的配方成份及其含量以质量百分比计:

- | | | |
|--------|--|-----------|
| [0005] | 第一聚合物 P ₁ : 聚偏氟乙烯 (PVDF) | 25 ~ 45% |
| [0006] | 第二聚合物 P ₂ : 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) | 0 ~ 3% |
| [0007] | 第三聚合物 P ₃ : 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) | 0.9 ~ 2% |
| [0008] | 第一稀释剂 D ₁ : 乙酸-2-乙氧基乙酯 | 29 ~ 50% |
| [0009] | 第二稀释剂 D ₂ : 聚乙二醇 600 | 19 ~ 27%。 |

[0010] 优选的, 其中各成份的质量比为:

- [0011] $P_2/P_1 = 0 \sim 0.12$,
- [0012] $P_3/P_1 = 0.02 \sim 0.08$,
- [0013] $D_1/D_2 = 1.2/1 \sim 2.5/1$,
- [0014] $P/(P+D) = (25 \sim 45)\%$, 其中: $P = P_1+P_2+P_3$, $D = D_1+D_2$
- [0015] 其中 P+D 为百分之百。

[0016] 更优选的, 其中各成份的质量比为:

- [0017] 其中所述 $P_2/P_1 = 0 \sim 0.04$,
- [0018] 其中所述 $P_3/P_1 = 0.03 \sim 0.05$,
- [0019] 其中所述 $D_1/D_2 = 1.4/1 \sim 2/1$,
- [0020] 其中所述 $P/(P+D) = (30 \sim 40)\%$ 。

[0021] 优选的, 所述第一、第二稀释剂混合溶剂中加入成核剂 N: 尼泊金甲酯, 且成核剂

的加入量（质量比）为 $N/P_1 = 4\%$ 。

[0022] 优选的，其中所述聚偏氟乙烯（PVDF）重均分子量为 300000，所述聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）重均分子量为 70000，所述聚乙烯吡咯烷酮（PVP）粘均分子量为 130000。

[0023] 另一方面，本发明还提供了一种所述的中空纤维膜的制备方法，包括下列步骤：

[0024] (1) 聚合物材料的预处理

[0025] 将聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯吡咯烷酮在烘干机中进行干燥，烘干温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ；

[0026] (2) 制膜共混物原料的制备

[0027] 将聚偏氟乙烯 P_1 、聚甲基丙烯酸甲酯 P_2 与聚乙烯吡咯烷酮 P_3 ，乙酸-2-乙氧基乙酯 D_1 与聚乙二醇 600 D_2 按比例称量后，先后置于搅拌釜中，在 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ 的温度下进行搅拌溶解，搅拌时间为 $15 \sim 25$ 小时，搅拌转速为 $80 \sim 120$ 转/分，将溶解均匀的制膜高分子溶液在空气中冷却造粒，得到共混物原料；

[0028] (3) 中空纤维膜的挤出、成形

[0029] (4) 稀释剂浸取

[0030] 将制成的中空纤维中间体浸入反渗透水中，脱除膜中的稀释剂混合物，水温为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，浸取时间为 $8 \sim 12$ 小时；

[0031] (5) 晾干

[0032] 将制成的中空纤维膜在室温下晾干即得中空纤维膜制品。

[0033] 优选的，其中步骤 (1) 中的温度为 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

[0034] 优选的，其中步骤 (2) 中所述的搅拌时间为 $22 \sim 24$ 小时，所述的搅拌转速为 $90 \sim 100$ 转/分。

[0035] 优选的，其中步骤 (3) 包括以下步骤：

[0036] (3-1) 将上述共混物原料加入双螺杆挤出机中熔融挤出；

[0037] (3-2) 挤出的熔融共混物经过过滤器和纺丝泵，从中空纤维环形口模中挤出，形成中空的初生纤维；

[0038] (3-3) 将上述初生纤维在空气中降温，然后在冷却液中冷却固化，经收卷机收卷，制成中空纤维中间体。

[0039] 更优选的，其中步骤 (3-1) 中原料的加料速度为 8kg/h ，挤出机沿螺杆长度方向分为 8 个区段进行加热，8 个区段的温度范围为 $110 \sim 160^\circ\text{C}$ ，螺杆转速为 120 转/分。

[0040] 更优选的，其中步骤 (3-2) 中环形口模单孔的外径为 5.5 毫米 (mm)，内径为 5.0 毫米，温度为 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ ，环形口模中心孔通入氮气，氮气的压力为 $20 \sim 40$ 毫米水柱 (mmH₂O)，优选的氮气压力为 $25 \sim 30$ 毫米水柱 (mmH₂O)。

[0041] 更优选的，其中步骤 (3-3) 中将上述初生纤维在温度为 $5 \sim 25^\circ\text{C}$ 的空气中降温，优选的空气温度为 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ ，收卷机收卷速度为 $10 \sim 15\text{m/min}$ ，冷却液为乙酸-2-乙氧基乙酯 C_1 、聚乙二醇 600 C_2 、及水 C_3 三者的混合液，冷却液温度为 $5 \sim 40^\circ\text{C}$ ，优选的所述冷却液的温度为 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 。

[0042] 更优选的，其中从口模出口到冷却液面的空气间隙保持为 $10 \sim 30$ 厘米，优选的空气间隙为 $15 \sim 20$ 厘米。

[0043] 优选的，其中三者混合的比例是（质量比）： $(C_1+C_2)/C_3 = 1/1 \sim 2/1$ ， $C_1/C_2 =$

1. 2/1 ~ 2. 5/1。

[0044] 更优选的,其中所述 $(C_1+C_2)/C_3 = 1. 2/1 \sim 1. 5/1$, $C_1/C_2 = 1. 4/1 \sim 2/1$ 。

[0045] 优选的,其中步骤 (4) 中所述的水温为 60 ~ 70℃,时间为 9 ~ 10 小时。

[0046] 本发明采用的聚偏氟乙烯 (PVDF) 具有突出的耐溶剂、耐酸碱、耐氧化、耐候等特性,有优异的耐热性和韧性,特别是材料中的氟元素具有较强的负极性、使 PVDF 不易吸附有机污染物、显示良好的抗污染特性,是 MBR 工艺的首选材料。

[0047] 然而,因为 PVDF 材料疏水性强,表面能低,对水分子具有排斥作用,本发明采用至少一种亲水高分子材料与之共混,从而有效地改善 PVDF 膜的亲水性。

[0048] 在此基础上,本发明还提出一种新的混合稀释剂体系,该体系由二组分混合溶剂组成,其中一个组分是聚合物的溶剂或潜溶剂,另一个组分是聚合物的非溶剂,通过调整混合稀释剂中二者之间的不同比例,来调节聚合物与稀释剂之间相互作用的强弱,进而改变聚合物 / 稀释剂体系的相分离状态,达到调控膜孔结构的目的,制备所需三维网络结构的膜。

[0049] 在此基础上,本发明采用稀释剂和水的混合液作为冷却液,通过改变冷却液的组成及温度,来调节膜表面的孔径及开孔率的大小,制备具有孔密度梯度的 PVDF 超、微滤膜,提高膜对污染物的截留特性和抗污堵能力。

[0050] 另一方面,本发明提供的制备方法,利用了“高温溶解、低温分相”的原理,将聚合物与稀释剂在高温下混合溶解成均匀的铸膜溶液,再将溶液制成平板状、管状及中空纤维状后,经降温、冷却,使铸膜液体系发生液 - 液或固 - 液相分离,聚合物体系固化后,再将稀释剂萃取除去,即得到多孔分离膜。该方法对高聚物材料的适应性广泛,不仅适于常规的高聚物,也适于常温下溶解性差、甚至由于高度结晶,在普通常温下不能溶解的聚合物。由于成膜温度相对较高,相应的成膜高聚物的浓度也相对较高,可以避免出现非溶剂致相分离法制出的那种指状大空腔结构,制出孔结构均匀,高度贯通的三维网络结构,因此膜的强度高,能够适应 MBR 工艺的要求。采用本发明制备的 PVDF 中空纤维超、微滤膜,具有优良的化学稳定性,抗污染、强度高的中空纤维膜,能为 MBR 工艺提供高性能的膜产品。

[0051] 另外,传统的制膜工艺中稀释剂是非水溶性的,膜成形后需采用醇、酮、酯类有机溶剂作为萃取剂,这种工艺除了使用有机溶剂本身费用高外,还要附加回收萃取剂的成本,还不能避免有机污染物的排放。本发明中由于混合稀释剂体系中二组分均为水溶性的,这样就可采用水作为萃取剂来萃出膜中的稀释剂 (潜溶剂),可以避免采用有机溶剂作萃取剂带来的麻烦,还可降低膜的制造成本。

[0052] 本发明的中空纤维膜外径为 1. 2 ~ 1. 3 毫米,壁厚为 290 ~ 310 纳米,膜孔结构为三维互穿网络结构 (见附图 1),膜断面为非对称型,膜最外表面孔径最小,外壁边缘孔致密,孔径较小,从外向内孔径逐渐增大,内表面孔径最大,是一种具有密度梯度孔断面结构的超、微滤膜。本发明的超、微滤膜有好的耐化学清洗性和亲水性,强度高、通量大、韧性好,有优良的抗污染能力,最适合在 MBR 中使用。可将城市生活污水、工业废水进行深度处理,达到中水回用水质标准。与传统的活性污泥法处理废水相比,处理效率提高 3 倍以上,而且出水水质好,废水中化学耗氧量 (COD) 去除率大于 98%,氨 - 氮去除率高,处理设备紧凑、占地少、自动化程度高、操作管理方便。

附图说明

[0053] 图 1 膜断面的扫描电子显微镜照片图。

具体实施方式

[0054] 下面将结合实施例对本发明作更详细的描述,但所述实施例不构成对本发明的限制。

[0055] 实施例 1

[0056] 质量百分为 35% 的 PVDF、质量百分比为 1.4% 的聚甲基丙烯酸甲酯及质量百分比为 1.05% 的聚乙烯吡咯烷酮的烘干树脂组成的共混聚合物,以及 0.14% 尼泊金甲酯加入到乙酸-2-乙氧基乙酯和聚乙二醇 600 组成的混合溶剂中,其中乙酸-2-乙氧基乙酯的质量百分为 36.07%,聚乙二醇 600 的质量百分为 26.48%。将上述混合物加入到搅拌釜中,在 160°C 的温度、转速为 120 转/分钟条件下进行搅拌溶解 24 小时后,在空气中冷却造粒,得到共混原料。以 8kg/h 的进料速度把预先准备好的共混料加入到双螺杆挤出机中。挤出机 1-8 区的温度分别为 110°C、120°C、135°C、150°C、160°C、160°C、160°C、150°C,螺杆转速为 120 转/分钟。混合物料在双螺杆机中熔融挤出后,由过滤器和纺丝泵进入四孔环形口模挤出,制成中空初生纤维,口模单孔外径为 5.5mm,内径为 5mm,温度为 150°C,口模中心孔通入压力为 30mmH₂O 的 N₂ 气。初生纤维在温度为 10°C 的空气中,空走距离(空气间隙)为 15cm,进入到冷却液中冷却固化,以 15m/min 的速度收卷。其中冷却液中含有 40% 水,25% 的聚乙二醇 600,35% 的乙酸-2-乙氧基乙酯,冷却液的温度为 30°C。预成形的中空纤维膜经 70°C 的反渗透水中,浸取 10 小时后在室温下晾干,制成本发明的中空纤维膜制品。通过扫描电子显微镜观测,膜的断面的互穿网络结构,非对称型的超滤膜,膜表面平均孔径为 54 纳米(nm),纤维外径为 1.3 毫米(mm),壁厚为 305 微米(μm)。在温度为 25°C、0.1MPa 压力下,纯水通量为 720L/m²h,纤维拉伸强度为 7.5MPa,断裂伸长率 110%。

[0057] 下面结合表 1 给出本发明实施例 2-5 的主要制备工艺条件及膜性能,但本发明的各组成成份的含量不局限于该表中所列数值,对于本领域的技术人员来说,完全可以在表中所列数值范围的基础上进行合理概括和推理,并且需要特别说明的是,尽管表 1 中同时列出了其他一些参数,但这此参数条件并不是作为必要条件加以描述的。对于本发明而言,核心的内容在于改进膜液配方,因此,表 1 中同时列出的其他参数只是为了更详细的给出关于本发明的技术信息,都只是更优选的条件,并非是作为本发明的必要条件加以描述。

[0058] 表 1. 实施例 2-5 的配方配比、主要制备工艺条件及膜性能

[0059]

实施例号		2	3	4	5
配方配比	PVDF (%)	40	45	30	25
	PMMA (%)	0.8	0	3	3
	PVP (%)	2.0	0.9	1.2	2
	乙酸-2-乙氧基乙酯 (%)	38.1	29.5	40.5	50
	聚乙二醇 600 (%)	19.1	24.6	25.3	20
成核剂	尼泊金甲酯 (%)	0.16	0.18	0.12	0.10
口模温度 (°C)		150	150	140	140
N ₂ 压力 (mmH ₂ O)		40	40	25	20
空气间隙(cm)		20	30	10	15
空气温度 (°C)		20	25	5	10
冷却液组成	水 (%)	45.5	33.3	50	41.7
	乙酸-2-乙氧基乙酯 (%)	36.3	47.6	27.3	34.0
	聚乙二醇 600 (%)	18.2	19.1	22.7	24.3
冷却温度 (°C)		10	40	35	5
浸取水温 (°C)		60	80	40	50
浸取时间 (h)		9	12	8	11
纤维外径 (mm)		1.2	1.2	1.3	1.3
纤维壁厚 (μm)		290	292	310	305
膜表面平均孔径 (nm)		42	25	60	70
纯水通量 (L/m ² h)		650	190	750	800
拉伸强度 (MPa)		8.0	9.2	6.8	5.2
断裂伸长率 (%)		105	120	68	52

[0060] 其中,表 1 中相关的膜性能数据是将中空纤维膜在液氮中冷却脆断后,使用实体显微镜对所述膜的断面进行照相而测定,方法如下:

[0061] (1) 膜的微观结构分析

[0062] 将膜在液氮中脆断制成试样,将试样固定在样品台上,在 30KV 的电压下,采用扫描电子显微镜 (QuanTa 200FEG) 观测膜断面及表面结构。

[0063] (2) 膜强度测试

[0064] 将膜制成样丝,两端用医用胶布加固。在万能试验机上进行拉伸(GT-TS-2000, GOTECHCO, 台湾),测试膜丝的拉伸强度和断裂伸长率。

[0065] (3) 膜的纯水通量测试

[0066] 测试装置由外压式超滤器、N₂ 气瓶、稳压罐组成,将中空纤维膜用环氧树脂胶封装成测试样品,采用温度为 25℃的去离子水,在 0.1MPa 的压力下进行测试。

[0067] 纯水通量定义为在上述测试条件下单位时间、单位膜面积透过的纯水质量。

[0068] 即: $J = W/AT$

[0069] 其中,J 为纯水通量(kg/m²h),A 为膜的外表面积(m²),W 为膜的透水量(kg),T 为测试时间(h)。

[0070] (4) 中空纤维膜的外径、内径和壁厚的测定

[0071] 任何在本发明基础上进行的相应的改进,均不脱离本发明的思想,均落入本发明保护的范围内。

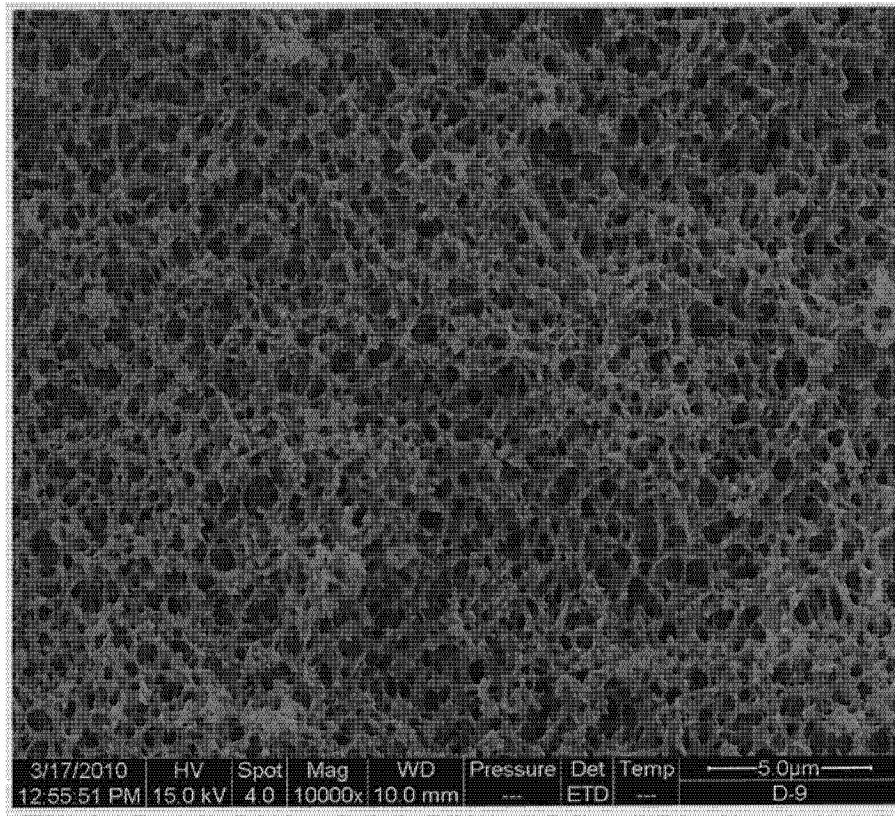


图 1