

增强型中空纤维膜界面结合状态的研究*

白倩倩 肖长发** 张旭良 黄庆林 胡晓宇

(天津工业大学材料科学与工程学院 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 天津 300387)

摘 要 分别以熔融纺丝-拉伸法聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维基膜和二维编织技术制备的聚丙烯腈(PAN)纤维中空编织管为增强体,以 6 wt% ~ 18 wt% 的 PVDF 溶液和 10 wt% 的 PAN 溶液为铸膜液,通过共挤出纺丝技术,制备了四种增强型中空纤维膜,即同质增强型 PVDF、PAN 中空纤维膜和异质增强型 PVDF、PAN 中空纤维膜. 由于在膜生物反应器(MBR)系统扰动震荡环境和膜反洗过程中增强型中空纤维膜对于其界面结合强度的需求远大于其对拉伸强度的要求. 因此,借助溶解度参数法和超声震荡法分析和讨论表面分离层与增强体之间的界面结合状态,不但为 MBR 系统中膜的选择提供更好的参考依据,也为增强型中空纤维膜界面结合提供一种全新的表征方法. 结果表明,同质增强型中空纤维膜的界面结合状态明显优于异质增强型中空纤维膜,受相同超声震荡作用后,前者的水通量变化较小,而后者因界面结合状态较差,已发生界面损伤或剥离,导致膜的水通量变化较大. 同时, PVDF 中空纤维膜基膜作为增强体较由 PAN 纤维中空编织管作为增强体制备的增强型中空纤维膜界面结合更好,状态更稳定.

关键词 PVDF, PAN, 增强型中空纤维膜, 超声波, 界面结合

膜科学技术是一门新兴的分离、浓缩、提纯和净化技术,越来越被人们了解和重视. 膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR)技术是一种新型膜分离技术与生物处理技术相结合的污水处理技术,在污水回用和难降解有机废水处理领域有很好的应用前景. 而中空纤维膜因其较多的优点广泛应用于 MBR 组件中,但在使用和清洗过程中反复经受气流及大流量水流的冲击扰动后极易发生断裂破损,使得膜处理效果下降,使用寿命明显缩短. 因此,在实际使用中对膜的力学强度要求越来越高,使用增强型中空纤维膜已成为必然趋势^[1-4]. 增强型中空纤维膜具有强度高、韧性好等优点,在 MBR 中应用尤为广泛,然而影响增强型中空纤维膜分离性能及使用寿命的关键因素是表面分离层与基膜(增强体)的界面结合状态,而目前关于定量表征其界面结合状态的研究较少^[5-7]. 马峰^[8]等总结了多种表征涂覆层和基膜之间界面结合强度的方法,但未提出表征增强型中空纤维膜界面结合强度的适用方法. Lian^[9]等使用超声波探测仪测试涂覆陶瓷层与基体之间的

结合状态,可得到较可靠的数据,但该方法设备复杂,且只能检测大于 1 mm 分离直径的材料.

当超声波在液体中传播时,超声波与液体之间会产生非热效应,表现为液体激烈而快速的机械运动与空化现象. 空化是指液体中微小空化泡在声波作用下的振荡、生长、收缩直至崩溃的一系列过程. 空化泡崩溃时,形成一个局部过热点,在极短时间内,在泡内产生的高温和高压,并伴生强烈的击波和微射流,可给体系带来很强的机械、热及化学效应^[10]. 为此,利用这种效应来模拟 MBR 中极端水环境下的扰动震荡,我们提出了采用超声震荡技术表征增强型中空纤维膜界面结合性能的方法^[11].

本文分别以熔融纺丝-拉伸法聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维基膜和二维编织技术制备的聚丙烯腈(PAN)纤维中空编织管为增强体,以 6 wt% ~ 18 wt% 的 PVDF 溶液和 10 wt% 的 PAN 溶液为铸膜液,通过共挤出纺丝技术,制备了 4 种增强型中空纤维膜,即同质增强型 PVDF、PAN 中空纤维膜和异质增强型 PVDF、PAN 中空纤维膜,借

* 2013-04-15 收稿,2013-07-09 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB722706)和国家自然科学基金(基金号 21274109)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13131

助超声震荡法和溶解度参数法分析和讨论了表面分离层与增强体之间的界面结合状态.

1 实验部分

1.1 原材料和试剂

PVDF,纤维级,日本吴羽化学工业株式会; PAN,分子量约 50000,纤维级,山东齐鲁石化;二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP),分子量 30000,西德进口,天津天泰精细化学品有限公司分装;聚乙二醇(PEG),分子量 600,分析纯,天津天泰精细化学品有限公司;熔融纺丝-拉伸法制备的 PVDF 中空纤维膜基膜(天津膜天膜科技股份有限公司提供)和 PAN 纤维中空编制管(实验室自制).

1.2 样品制备

将 PVDF(或 PAN)、PVP、DMAc 以一定质量比在 70 ℃ 水浴中搅拌均匀制得均相铸膜液,在 60 ℃ 真空烘箱脱泡后待用.以熔融纺丝-拉伸法制备的 PVDF 中空纤维膜基膜为增强体,通过共挤出纺丝技术使其恒速通过纺丝喷头,然后浸入室温下的超滤水凝固浴中进行固化,制得同质增强型 PVDF(t-PVDF)中空纤维膜和异质增强型

PAN(y-PAN)中空纤维膜.将所得膜在超滤水中浸泡 48 h 后待测试.

将 PAN(或 PVDF)、PEG600、DMSO 以一定比例在 70 ℃ 水浴中搅拌配制成均相铸膜液,在 45 ℃ 真空烘箱脱泡后待用.首先采用二维编织技术将 PAN 纤维编织成中空编织管,然后以 PAN 纤维中空编织管为增强体,通过共挤出纺丝技术使其恒速通过纺丝喷头,然后浸入室温下的超滤水凝固浴中进行固化,制得同质增强型 PAN(t-PAN)中空纤维膜和异质增强型 PVDF(y-PVDF)中空纤维膜.将所得膜在超滤水中浸泡 48 h 后待测试.

将 PVDF、PVP、DMAc 以一定比例在 70 ℃ 水浴中搅拌配制成均相铸膜液,使其置于 60 ℃ 真空烘箱脱泡,然后在洁净的玻璃板上刮制成平板膜,并立即将膜浸入室温下的超滤水中,浸泡 48 h 后待测试.

将上述所得膜在相同条件下超声震荡后取出待测试,超声采用工作频率为 40 kHz,功率为 100 W 的超声清洗仪进行测试,测试水温为 20 ℃,对 t-PVDF 中空纤维膜和 y-PAN 中空纤维膜进行 180 min 测试,对 t-PAN 中空纤维膜、y-PVDF 中空纤维膜进行 90 min 测试.超声过程如图 1 所示.

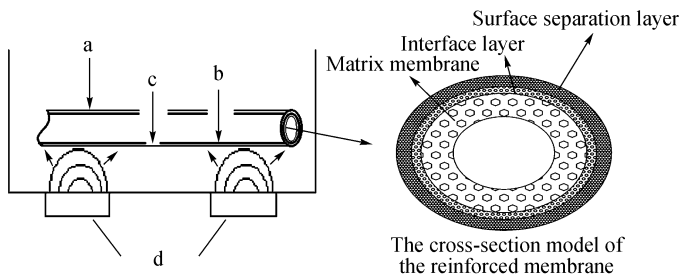


Fig. 1 Ultrasonic cleaning equipment (a: surface separation layer, b: matrix membrane, c: interface layer and d: ultrasonic transducer)

1.3 性能测试

1.3.1 水通量测试

用实验室自制仪器测试样品水通量,每次测试时间为 30 min,测试压力为 0.1 MPa,水通量的计算公式为;

$$J = \frac{V}{S \times t \times P} \tag{1}$$

式中, J 为水通量 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$), V 为透过水的体积 (L), S 为膜的有效分离面积 (m^2), t 为测试时间 (h), P 为测试压力 (MPa).

1.3.2 形貌观察

将制备的 4 种增强型中空纤维膜在液氮中淬断,用江苏省昆山市淀山湖镇 KQ220 型超声测试仪超声测试,测试结束后制得样品,表面喷金后用日本岛津公司 Shimadzu SS-55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测样品形貌.

2 结果与讨论

2.1 溶解度参数法

溶解度参数法是判断 2 种物质相容特性的方法之一. Hansen^[12] 将液体的内聚能视为色散力、

极性力和氢键 3 种分子间作用力的贡献之和,从而将溶解度参数推广到极性系统和缔合系统中,建立了一个三维溶解度参数体系.溶解度参数按下式表示:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \tag{2}$$

式中, δ_d 、 δ_p 、 δ_h 分别为色散溶解度参数、极性溶解度参数和氢键溶解度参数.

对于相容极性共混体系,不仅要求二者的溶解度参数 δ 相近,而且还要求二者的溶解度参数 δ_d 、 δ_p 、 δ_h 也分别相似,则相容性越好.利用上述关系式对本文中二元共混体系计算可知:PVDF 的 $\delta_{d1} = 16$, $\delta_{p1} = 14.3$, $\delta_{h1} = 23.9$; PAN 的 $\delta_{d2} = 21.7$, $\delta_{p2} = 14.1$, $\delta_{h2} = 9.1^{[13]}$. 由于 δ_{d1} 与 δ_{d2} 、 δ_{h1} 与 δ_{h2} 相差均较大,所以可推测 PVDF 与 PAN 为非相容或部分相容体系,当二者在共溶剂作用下经凝固浴固化成型时易发生相分离现象,使得位于表面分离层与基膜之间的界面层出现缺陷,减弱了其界面结合强度.由此可知,t-PVDF 和 t-PAN 中空纤维膜较 y-PAN 和 y-PVDF 中空纤维膜界面结合力更强、更稳定.

2.2 增强型膜超声后水通量的变化

图 2 为熔融纺丝-拉伸法 PVDF 中空纤维膜基膜和溶液相转化法 PVDF 平板膜水通量随超声时间的变化曲线.由图 2 可知,随超声时间的增加,PVDF 中空纤维膜基膜水通量先略有增加后逐渐稳定最后略有降低,由未超声处理的水通量 41403.5 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹) 到超声震荡 180 min 后的水通量 42105.2 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹),水通量曲线有小幅波动,但整体平稳;而 PVDF 平板膜水通量则基本保持在 15000 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹) 左右,超声前后水通量变化小.因此,超声震荡对 PVDF 中空纤维膜基膜

和 PVDF 平板膜水通量影响较小.

图 3(a)为不同铸膜液浓度所得 t-PVDF 中空纤维膜水通量随超声时间的变化曲线.由图可知,随超声时间的增加,铸膜液中 PVDF 浓度为 6 wt% 时所得 t-PVDF 中空纤维膜水通量先急剧增加然后趋于稳定,而 10 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜水通量先略有降低然后迅速增加最后趋于稳定,18 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜水通量先缓慢增加然后逐渐稳定最后迅速增加. 6 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜水通量先急剧增加主要是因为 PVDF 铸膜液浓度低,成膜性能差,与 PVDF 中空纤维膜基膜之间结合性能差,超声震荡使得两者界面易发生破坏,而浓度为 10 wt% 的 PVDF 铸膜液与 PVDF 中空纤维膜基膜之间结合状态良好,膜通量曲线波动较小.浓度为 18 wt% 的 PVDF 铸膜液浓度高,黏度大,表面分离层在凝胶固化之前对基膜表层的润湿性能下降,界面结合作用减弱,随超声时间的增加,通量急剧增大.由图 3 可知,6 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜未超声处理的水通量为 4547.4 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹),可得分别超声震荡 10 min、90 min 和 180 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长了 316.66%、247.22% 和 247.33%;而 10 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜未超声处理的水通量为 9671.9 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹),可得分别超声震荡 10、90 和 180 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长了 -13.30%、38.47% 和 24.68%;18 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜未超声处理的水通量为 3047.6 (L · m⁻² · h⁻¹ · MPa⁻¹),可得分别超声震荡 10 min、90 min 和 180 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长了 7.39%、56.25% 和 121.05%. 表明在相同超声震荡的环境下浓度为 10 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜比浓度为 6 wt% 和 18 wt% 的 t-PVDF 中空纤维膜更稳定.

图 4 为 t-PVDF 中空纤维膜和 y-PAN 中空纤维膜水通量随超声时间的变化曲线.由图可知,随超声时间的增加,t-PVDF 中空纤维膜水通量先略有降低然后迅速增加最后趋于稳定.由溶解度参数法可知,t-PVDF 中空纤维膜界面结合状态相对良好,超声震荡开始阶段对其界面结合处影响不大,由于超声震荡可导致少量膜孔塌陷,使得超声震荡初期的水通量降低.而 y-PAN 中空纤维膜水通量先急剧增加然后趋于稳定.随着超声波强度和作用时间的增加,空化作用增强,由此产生的声

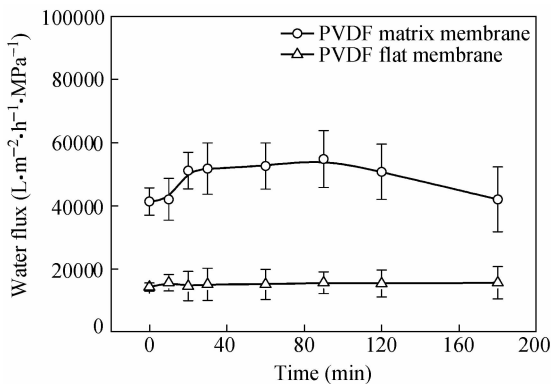


Fig. 2 Water flux of PVDF matrix membranes and PVDF flat membranes

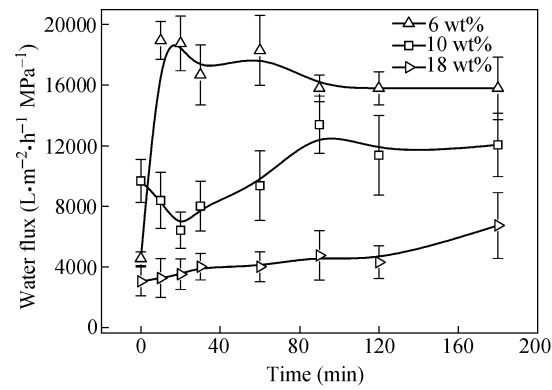


Fig. 3 Water flux of the t-PVDF hollow fiber membranes with different PVDF concentrations

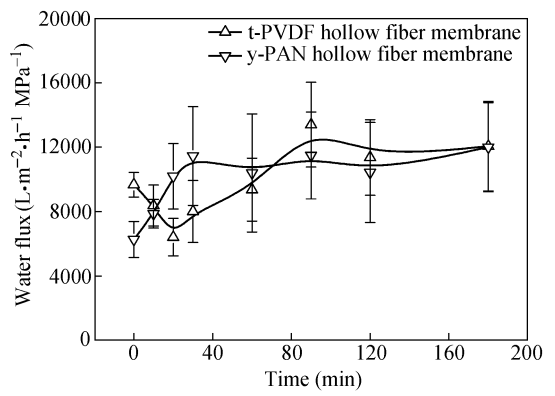


Fig. 4 Water flux of the t- PVDF and y-PAN hollow fiber membranes

化学效应和物理效应导致膜的孔径增大或膜面破损及界面破坏等,使膜水通量增加^[10]. t-PVDF 中空纤维膜未超声处理的水通量为 9671.9 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$),可得分别超声震荡 30 min、90 min 和 180 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长 17.10%、38.47% 和 24.68%; y-PAN 中空纤维膜未超声处理的水通量为 6276.7 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$),可得分别超声震荡 30、90 和 180 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长 82.55%、83.05% 和 91.18%. 由此可知, t-PVDF 中空纤维膜超声震荡 90 min 后水通量逐渐趋于稳定,而 y-PAN 中空纤维膜超声震荡 30 min 后水通量逐渐趋于稳定. 表明,超声震荡对 t-PVDF 中空纤维膜和 y-PAN 中空纤维膜结构有不同程度的影响,而且 t-PVDF 中空纤维膜水通量较 y-PAN 中空纤维膜更稳定. 而由图 2 可知,超声震荡对熔融纺丝-拉伸法 PVDF 中空纤维膜基膜和溶液相转化法 PVDF 平板膜结构的影响较小. 表明超声震荡主要影响表面分离层与增强体之间的界面结合状态,由此导致了水通量的变化. 同时, t-PVDF 中空纤维膜水通量较 y-PAN 中空纤维膜更稳定,则表明在相同超声震荡的环境下 t-PVDF 中空纤维膜较 y-PAN 中空纤维膜界面结合更好,状态更稳定.

图 5 为 t-PAN 中空纤维膜和 y-PVDF 中空纤维膜水通量随超声时间的变化曲线. 由图可知,随超声时间的增加, t-PAN 中空纤维膜水通量先缓慢增加然后达到最大值, y-PVDF 中空纤维膜水通量先增加然后在超声震荡 20 min 到 60 min 之间趋于平稳最后达到最大值, y-PVDF 中空纤维膜水通量的变化较 t-PAN 中空纤维膜快. 超声震荡过

程中,空化泡崩溃产生的冲击波及微射流可能导致膜界面缺陷处受损放大,从而影响膜的界面稳定性^[14,15]. 同时, t-PAN 中空纤维膜未超声处理的水通量为 7555.5 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$),可得分别超声震荡 20 min、60 min 和 90 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长 141.18%、256.72% 和 492.97%; y-PVDF 中空纤维膜未超声处理的水通量为 7719.2 ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$),可得分别超声震荡 20 min、60 min 和 90 min 后的水通量较未超声处理的水通量增长 293.44%、312.63% 和 436.06%. 由此可知,在相同超声震荡的环境下 t-PAN 中空纤维膜水通量较 y-PVDF 中空纤维膜更稳定,界面结合更好. 结合图 4、图 5 可知, t-PVDF 中空纤维膜和 y-PAN 中空纤维膜水通量明显较 t-PAN 中空纤维膜和 y-PVDF 中空纤维膜稳定,主要因为 PAN 纤维中空编织管在超声震荡过程中易发生松散变形,界面结合减弱;而 PVDF 中空纤维膜基膜超声震荡过程中性能相对稳定,因此通量变化较缓慢. 表明,

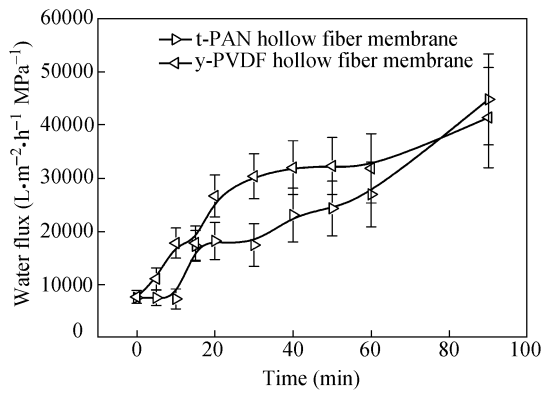


Fig. 5 Water flux of the t-PAN and y-PVDF hollow fiber membranes

由 PVDF 中空纤维膜基膜作为增强体较由 PAN 纤维中空编织管作为增强体制备的增强型中空纤维膜界面结合更好,状态更稳定.

2.3 超声前后膜形貌变化

图 6 为溶液相转化法 PVDF 平板膜超声前后

的上表面(靠近凝固浴一面)电镜照片. 随超声时间的增加,超声震荡对 PVDF 平板膜表面有较小破坏,但不影响膜整体结构. 与图 1 中 PVDF 平板膜连续超声 180 min 的水通量变化情况相一致.

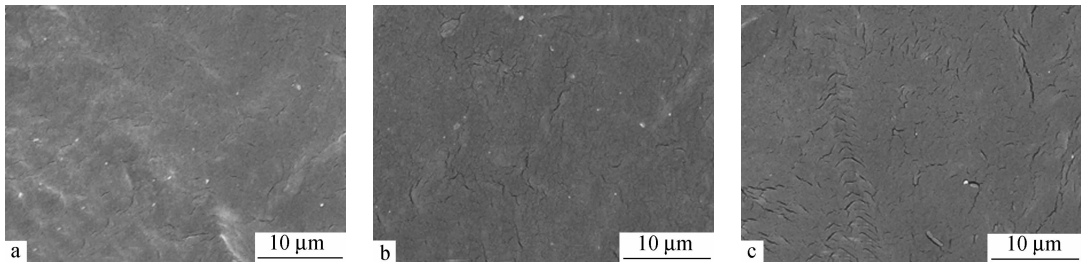


Fig. 6 Top surface SEM morphology of PVDF flat membranes after ultrasonication for (a) 0 min, (b) 20 min and (c) 180 min

图 7 为熔融纺丝-拉伸法 PVDF 中空纤维膜基膜超声前后的外表面电镜照片. 随超声时间的

增加,膜外表面孔结构无明显变化. 表明此超声震荡对 PVDF 中空纤维膜基膜无明显影响.

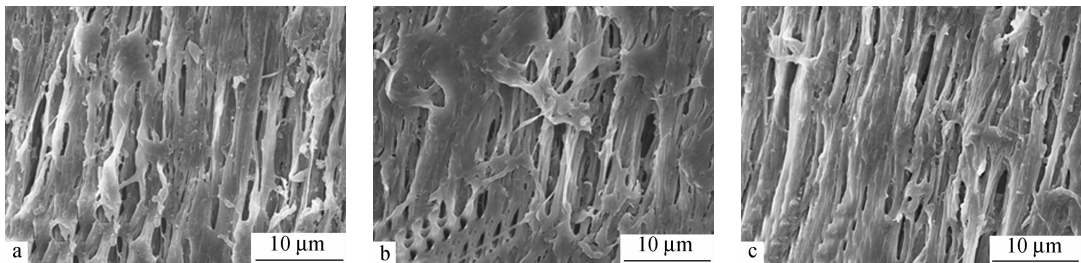


Fig. 7 Outer surface SEM morphology of PVDF matrix membranes after ultrasonication for (a) 0 min, (b) 20 min and (c) 180 min

图 8(a)为 t-PVDF 中空纤维膜超声前后的横截面电镜照片. 由图可知,其界面结合处由三部分组成:PVDF 中空纤维膜基膜内部的较大的海绵状微孔结构,界面结合处的较小的海绵状微孔结构以及表面分离层的指状孔结构. PVDF 表面分离层与 PVDF 中空纤维膜基膜界面结合处相互融合,无明显分层现象,且随着超声时间增加表面分离层和 PVDF 中空纤维膜基膜结合完好,未出现明显的剥离现象. 图 8 中(b)为 y-PAN 中空纤维膜超声前后的横截面电镜照片. 由图可知,表面分离层与基膜之间存在着明显界面. 随超声时间的增加,界面结合处易出现细小裂缝,当超声时间达到 180 min 时,表面分离层与基膜之间发生分离. 这表明超声震荡对 t-PVDF 中空纤维膜的影响较对 y-PAN 中空纤维膜更小,界面结合状态更稳定.

图 9(a)为 t-PAN 中空纤维膜超声前后的横截面电镜照片. 由图可知,PAN 铸膜液明显渗透

进 PAN 纤维中空编织管并与其紧密结合,随超声时间的增加,表面分离层与增强体界面处结合紧密,未出现明显剥离现象. 图 9(b)为 y-PVDF 中空纤维膜超声前后的横截面电镜照片. 由图可知,y-PVDF 中空纤维膜的表面分离层与增强体之间结合状况较为良好,随超声时间的增加,表面分离层与增强体之间出现轻微剥离现象,表明超声震荡对 t-PAN 中空纤维膜影响较其对 y-PVDF 中空纤维膜小且不显著,界面结合状态更稳定,这与上述图 5 通量变化情况相一致.

3 结论

本文提出了采用超声震荡技术并且结合溶解度参数法共同表征增强型中空纤维膜界面结合性能,通过共挤出纺丝技术制备了 t-PVDF 中空纤维膜、y-PAN 中空纤维膜、t-PAN 中空纤维膜、y-PVDF 中空纤维膜. 结果显示,超声震荡对 PVDF 中空纤维膜基膜和 PVDF 平板膜水通量影响小.

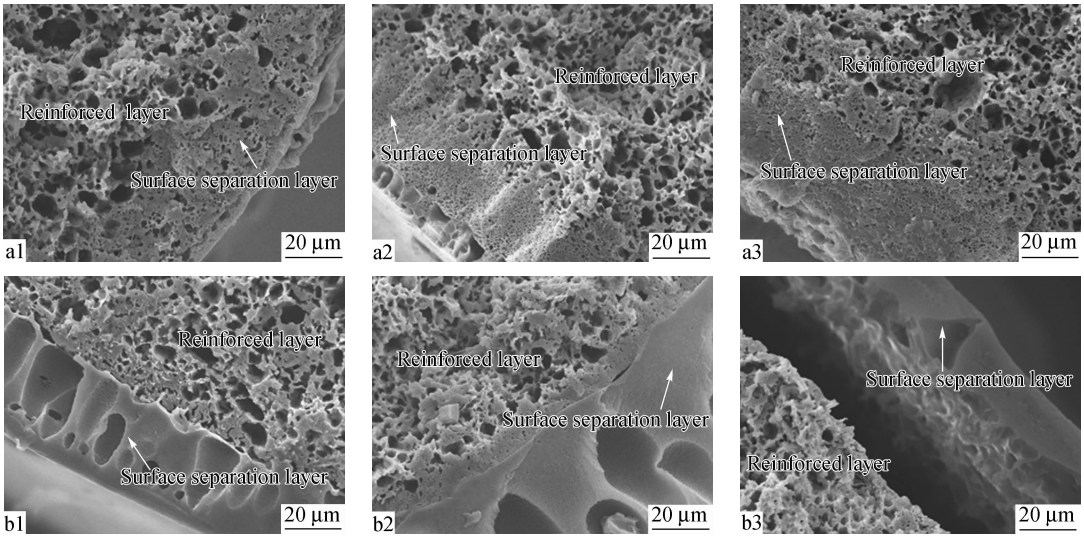


Fig. 8 Cross-sectional SEM morphology of the reinforced hollow fiber membranes (PVDF matrix membrane) (a) t-PVDF and (b) y-PAN after ultrasonication for (1) 0 min, (2) 20 min and (3) 180 min

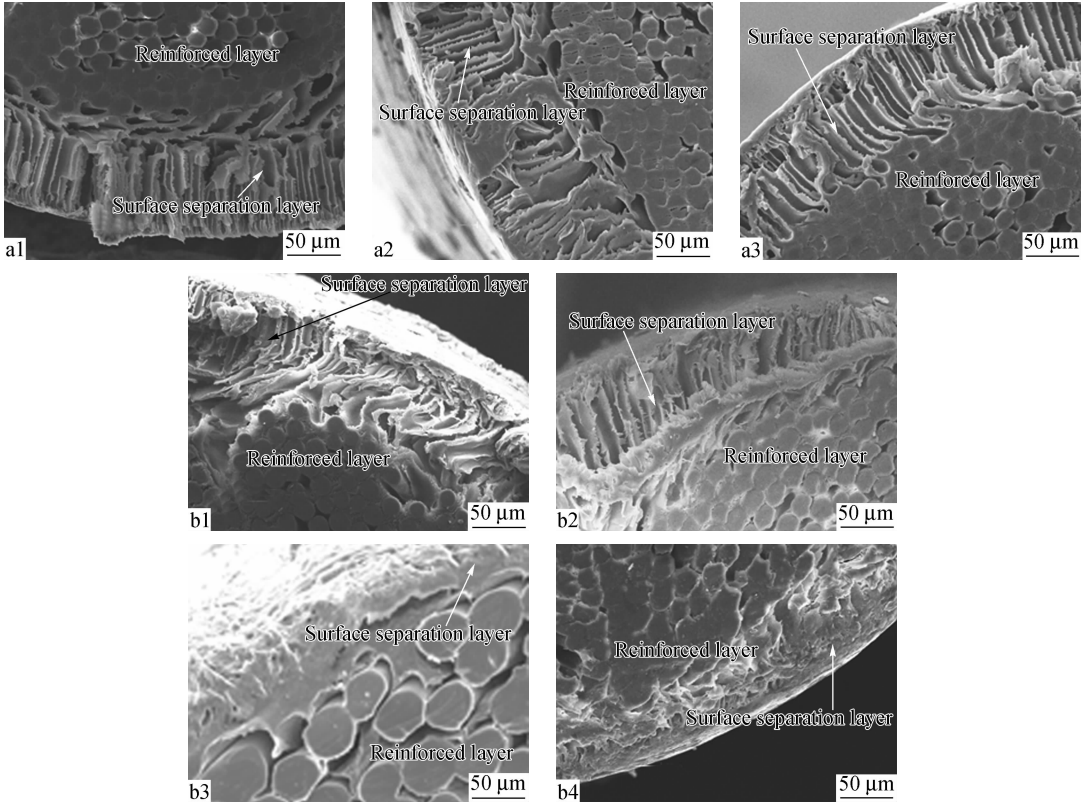


Fig. 9 Cross-sectional SEM morphology of the reinforced hollow fiber membranes (PAN braided tube matrix membrane) (a) t-PAN and (b) y-PVDF after ultrasonication for (1) 0 min, (2) 15 min, (3) 40 min and (4) 90 min

超声震荡过程中,t-PVDF 中空纤维膜超声震荡 90 min 后水通量逐渐趋于稳定,此时水通量较未超声处理的水通量增长 38.47%;而 y-PAN 中空纤维膜超声震荡 30 min 后水通量逐渐趋于稳定,此时水通量较未超声处理的水通量增长 82.55%. t-PAN 中空纤维膜分别超声震荡 20 min、60 min 后

的水通量较未超声处理的水通量增长 141.18%、256.72%;y-PVDF 中空纤维膜分别超声震荡 20 min、60 min 的水通量较未超声处理的水通量增长 293.44%、312.63%, t-PAN 中空纤维膜较 y-PVDF 中空纤维膜通量变化较缓慢.表明同质增强型中空纤维膜膜较异质增强型中空纤维膜水通

量变化小、稳定时间长;t-PVDF 中空纤维膜和 y-PAN 中空纤维膜水通量明显较 t-PAN 中空纤维膜和 y-PVDF 中空纤维膜更稳定.同时,结合 SEM 观察可知,t-PVDF 和 t-PAN 中空纤维膜超声前后界面结合处无明显变化,而 y-PAN 和 y-PVDF 中空纤维膜超声前后界面结合处出现剥离和破损现象.表明同质增强型中空纤维膜的界面结合状态

明显优于异质增强型中空纤维膜,受相同超声震荡作用后,前者的水通量变化较小,而后者因界面结合状态较差,已发生界面损伤或剥离,导致膜的水通量变化较大;由 PVDF 中空纤维膜基膜作为增强体较由 PAN 纤维中空编织管作为增强体制备的增强型中空纤维膜界面结合更好,状态更稳定.

REFERENCES

- 1 Xue Huaide(薛怀德). Membrane Science and Technology(膜科学与技术),1990,10(2):66~67
- 2 Qian Yu(钱钰),Gong Meile(宫美乐). Technology of Water Treatment(水处理技术),1999,25(3):148~150
- 3 Liu J,Li P L,Li Y D,Xie L X,Wang S C,Wang Z. Desalination,2009,249:453~457
- 4 Zhang X L,Xiao C F,Hu X Y. Appl Surf Sci,2013,264:801~810
- 5 Zuo Wubin(左伍斌),Zhang Yan(张燕). Technology of Water Treatment(水处理技术),2010,36(10):84~87
- 6 Chang I S,Chung C M,Han S H. Desalination,2001,133:225~232
- 7 Wang Rui(王瑞),Xiao Changfa(肖长发),Liu Meitian(刘美甜),Zhang Xuliang(张旭良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2013,(2):224~231
- 8 Ma Feng(马峰),Cai Xun(蔡岫). Surface Technology(表面技术),2001,30(5):15~19
- 9 Lian D,Suga Y,Shou G,Kurihara S. J Therm Spray Technol,1996,5(2):128~133
- 10 Cui Peng(崔鹏),Wang Fenglai(王凤来),Xiong Wei(熊伟),Chen Yazhong(陈亚中). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展),2011,30(7):1391~1397
- 11 Xiao Changfa(肖长发),Bai Qianqian(白倩倩),Zhang Xuliang(张旭良). CN Patent,201310069438.0. 2013-03-05
- 12 Hansen C M. The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. 2nd ed. Copenhagen;Danish Technical Press,2007. 5~100
- 13 van Krevelen D W. Properties of Polymers——Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. 3rd ed. Oxford;Elsevier Scientific Publishing Company,2009. 205~225
- 14 Muthukumaran S,Kentish S E,Stevens G W. Chem Eng,2006,22(3):155~194
- 15 Kyllönen H M,Pirkonen P. Desalination,2005,181(1-3):319~335

STUDY ON THE INTERFACE OF THE REINFORCED HOLLOW FIBER MEMBRANES

Qian-qian Bai, Chang-fa Xiao, Xu-liang Zhang, Qing-lin Huang, Xiao-yu Hu

(*Department of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, State Key Laboratory of Hollow Fiber*

Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract The homogeneous-reinforced PVDF and PAN membranes, heterogeneous-reinforced PVDF and PAN membranes, include 6 wt% ~ 18 wt% of PVDF casting solution and 10 wt% of PAN casting solution and matrix membranes (preparations of porous PVDF hollow fiber membrane through the melt spinning and stretching process and PAN braided tube through the 2D braided method) were prepared through the co-extrusion process. The requirement of the interfacial bonding state between the surface separation layer and the matrix membrane is higher than the tensile strength due to the techniques of aeration and backwashing in the MBR filtration process. Therefore, it will provide a better choice of membrane for the MBR system and a new characterization method of the interface bonding state of the reinforced membrane through the solubility parameter method and ultrasonic vibration analysis. The effect of ultrasonic oscillations on the membrane interface bonding state was studied. The results of this study showed that: The solubility parameter method results showed the interface bonding state of homogeneous-reinforced membranes was more stable than the heterogeneous-reinforced membranes'. The interface bonding state of homogeneous-reinforced membranes was significantly more stable than the heterogeneous-reinforced membranes'. In the same disturbance shocks environment, the change of water flux of homogeneous-reinforced membranes was slow than that of the heterogeneous-reinforced membranes. It was because of the poor interface bonding state between the surface separation layer and reinforced matrix membrane of the heterogeneous-reinforced membranes. The interface bonding state of the reinforced membranes prepared using PVDF matrix membrane was more stable than that of the reinforced membranes prepared using PAN braided tube.

Keywords PVDF, PAN, Reinforced membranes, Ultrasonic, Interface bonding