

同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜研究*

王 瑞 肖长发** 刘美甜 张旭良

(天津工业大学纺织学部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 利用二维编织技术将聚丙烯腈(PAN)纤维编织成中空编织管,以聚丙烯腈为成膜聚合物,以聚乙二醇为成孔剂,配制铸膜液,采用同心圆纺丝法制备同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜. 研究表明,所得同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的表面分离层具有类似于非对称膜的结构,铸膜液可渗入编织管纤维束中;随着编织管编织节距的增大,同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜表面分离层厚度减小,同时膜的平均孔径增大,膜的纯水通量随之增大;铸膜液渗入编织管纤维束的现象未影响膜的通透性能;编织管的断裂强度最大可达 100 MPa 以上. 通过水浴振荡、超声波水浴振荡及等力拉伸 3 种方法测试了同质编织管增强型中空纤维膜和异质编织管增强型中空纤维膜中编织管与表面分离层之间的界面结合性能,结果表明前者的界面结合性能优于后者.

关键词 同质增强, 二维编织管, 聚丙烯腈, 中空纤维膜

随着膜分离技术应用领域的不断扩大,对膜材料的要求越来越高^[1],传统溶液纺丝法所制得中空纤维膜已不能完全适应膜分离技术应用发展的需要. 增强型中空纤维膜的出现,为改善传统溶液纺丝法中空纤维膜的力学性能提供了新的途径,但目前市场上存在的多为异质增强型中空纤维膜,表面分离层与增强体为不同材料,两相之间界面结合状态不良,在高强度震荡、反洗等过程中表面分离层与增强体之间易发生剥离,影响膜的分离精度和使用寿命. 为此,围绕改善增强型中空纤维膜中表面分离层与增强体之间的界面结合状态,已有很多研究报道^[2~14].

为了解决异质增强中空纤维膜表面分离层与增强体之间因界面结合不良而影响膜性能的问题,我们曾发明了一种同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜^[15]. 本文以耐光性、耐气候性、耐化学试剂性和加工性良好的聚丙烯腈(PAN)为成膜聚合物,以聚乙二醇(PEG)为成孔剂,配制铸膜液;利用二维编织技术制成聚丙烯腈纤维中空编织管,以此为增强体,采用类似化学纤维皮/芯复合纺丝即同心圆纺丝法制备了同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜,着重研究了不同编织节距对同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜力学性

能、形貌及通透性等的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PAN,纤维级,山东齐鲁石化;PVDF,纤维级,日本吴羽化学工业株式会社;二甲基亚砜(DMSO),分析纯,天津市化学试剂一厂;聚乙二醇-600(PEG-600),分析纯,天津市天泰精细化学品有限公司;甘油,分析纯,天津化学试剂公司;聚丙烯腈纤维,150D/60F,常熟翔鹰特纤有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 增强体制备

二维编织机由传动机构,轨道盘,纱锭,成型板和卷取装置组成. 编织前,首先根据编织物结构确定所用的纱锭数目,并将这些纱锭按一定规律安放在轨道盘上. 然后将缠有纱线或纤维束的纱管安放到纱锭上. 再把所有的纱线通过成型板集中在卷取装置上. 轨道盘上面装有纱锭运行的轨道,编织时,纱锭在传动机构的作用下,在轨道盘上沿不同的方向运动,一组在轨道盘上沿一个方向运动,而另一组在轨道盘上沿相反的方向运动,这样纱线相互交织,并和编织物成型方向夹有 $\pm(\alpha/2)$ 角, $\alpha/2$ 即为编织角. 交织的纱线在成型

* 2012-07-18 收稿,2012-10-01 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB722706)、国家自然科学基金项目(基金号 21274109)和天津市科技发展计划(项目号 10SYSYJC27900)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12215

板处形成编织物,然后被卷取装置移走。

图 1 所示为二维编织结构示意图,其中 $\alpha/2$ 为编织角, L 为编织节距。

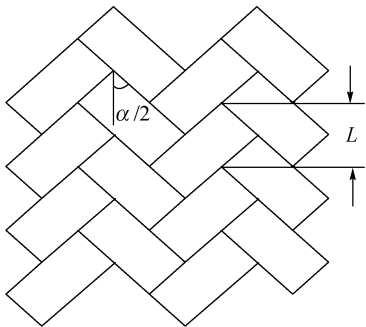


Fig. 1 Diamond braided structure

编织节距和编织角主要由卷取装置控制,卷取装置上施加的力越大,对应着编织节距的增大和编织角的减小。

1. 2. 2 同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜制备

铸膜液配置是将一定比例的 PAN 和 PEG-600 均匀分散于溶剂 DMSO 中,在 70℃ 的恒温水浴中搅拌至聚合物全部溶解并形成均一体系,静置脱泡后待用。

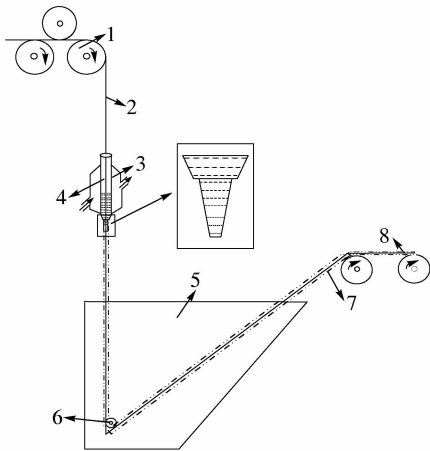


Fig. 2 Scheme of spinning equipment

- 1) Godet roller; 2) Braided tube; 3) Constant temperature tank; 4) Spinneret; 5) Coagulation bath; 6) Deep roller; 7) Homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membrane; 8) Winding roller

同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜纺制如图 2 所示,将编织管卷绕在有一定张力的导丝辊上,通过同心圆中空喷丝头,由卷绕辊带动编织管浸入凝固浴,同时铸膜液涂覆在编织管上,经过

一段空气浴,浸入凝固浴中充分固化。

1. 3 测试与分析

1. 3. 1 形貌观察

用荷兰 FEI 公司 Quanta200 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。

1. 3. 2 孔径大小

用美国 Porous Materials 公司孔径分布测试仪测试样品的孔径大小。

1. 3. 3 纯水通量

用实验室自制仪器测试样品水通量,每次测试时间为 20 min,测试压力为 0.1 MPa,按式 (1) 计算样品的水通量:

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

式中, F 为水通量 ($L/(m^2 \cdot h)$); V 为通过水的体积 (L); S 为膜的有效分离面积 (m^2); t 为测试时间 (h)。

1. 3. 4 力学性能

用 SANS 公司 CMT4204 型微机控制电子万能试验机测定样品力学性能,夹持距离 100mm,拉伸速率 100 mm/min。

1. 3. 5 截留率

用 UV-1901 紫外-可见分光光度计,测其吸光度值,换算成浓度,按公式 (2) 计算其截留率:

$$J = \frac{c_r - c_p}{c_r} \times 100\% \tag{2}$$

式中, J 为截留率 (%), c_r 与 c_p 分别为原料液和透过液中被分离物质的浓度 (g/L)。

1. 3. 6 界面结合性能

同质编织管增强型中空纤维膜,编织管材料为聚丙烯腈纤维,表面分离层材料为 PAN。

异质编织管增强型中空纤维膜,编织管材料为聚丙烯腈纤维,表面分离层材料为 PVDF。分别用 SHA-C 型水浴振荡器和 KQ-100E 型超声波清洗器分别对两种增强膜进行振荡,选取不同的振荡时间,对其进行纯水通量测试。

2 结果与讨论

2. 1 力学性能

图 3 为菱形编织结构的受到轴向拉伸力情况。由图分析可知,当菱形编织结构受轴向拉伸力 (F_a) 时,纤维束将受到一定量的分力 ($F_f = \frac{F_a}{\cos(\theta/2)}$)。编织节距增大,编织角减小,相同的

轴向拉伸力,纤维束上分力减小($\cos\theta_1/2 < \cos\theta_2/2, F_{f1} > F_{f2}$).随着轴向拉伸力的增加,菱形编织结构产生物理形变,表现为编织角减小,进而影响纤维束的受力.

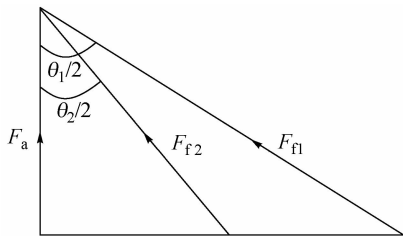


Fig. 3 The axial tension of diamond braided structure

图 4 为拉伸过程中菱形编织结构纤维束之间受力情况示意图.

$$N = \int_A p(r, \theta) dA \tag{3}$$

式(3)表示 2 条纤维束之间的压力情况.式中 N 表示压力, dA 表示极坐标面积, p 表示 2 条纤维束之间各点的压强.由式(3)可知,2 条纤维束之间的压力与编织角有直接的关系.随着编织节距的增大,编织角减小,菱形编织结构的面积减小,进而两条纤维束之间的压力减小.

$$T = \mu_c \int_A p(r, \theta) dA = \mu_c N \tag{4}$$

式(4)表示 2 条纤维束之间的摩擦力情况.式中 T 为摩擦阻力, μ_c 为库仑摩擦系数.随着编织节距的增大,编织角减小,菱形编织结构的面积减小,两条纤维束之间的压力减小,导致两条纤维束之间摩擦力减小,纤维束之间相互接触疏松,有利于菱形编织结构的形变.

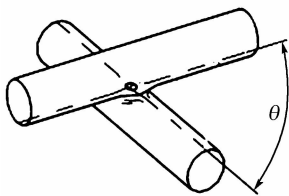


Fig. 4 The pressure and friction situation of diamond braided structure

2. 1. 1 拉伸曲线分析

图 5 为编织节距为 600 μm 的编织管 and 同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的应力-应变曲线.曲线 a 为编织节距 600 μm 的编织管的应力-应变曲线,曲线 b 为以其为增强体制成同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的应力-应变曲线.在编织管制备过程中,卷取装置上的卷取力使

得编织管产生孔隙.由图中曲线 a 可以看出,当编织管再次受到拉伸力时,编织管的孔隙只需要较小的拉伸力就可产生较大的形变,表现在曲线 A 点之前的小应力大应变区;A 点到 B 点之间,随着拉伸力的增加,菱形编织结构发生形变,编织角减小,纤维束受力相对于轴向力增长较缓,此时卸载拉伸力,形变可回复;B 点之后,拉伸形变随着拉伸力的增加而逐渐增大,拉伸形变不可回复,曲线较平缓.

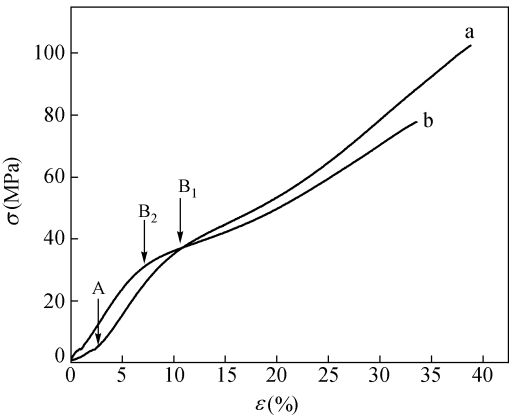


Fig. 5 The mechanical property of 600 μm pitch of PAN fiber braided tubes and homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes

由图 5 中曲线 b 可以看出,同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的断裂强度相对编织管减小.出现这种现象的原因是铸膜液渗入到编织管的孔隙中,浸入凝固浴中固化形成表面分离层,阻碍了孔隙的形变;同时铸膜液浸入凝固浴后,凝固收缩形成表面分离层,使得纤维束之间的相互摩擦程度增加,进而断裂强度和断裂伸长率相对编织管都减小.曲线在 B 点之前为一段平滑的曲线,并没有出现小应力大应变区,也是由于表面分离层阻碍了孔隙的拉伸形变. B 点之后增强膜力学性质与编织管的相似.

2. 1. 2 编织管力学性能

图 6 为编织节距对编织管力学性能的影响.由图可以看出,随着编织节距的增加,编织管断裂强度增大,断裂伸长率减小.编织结构受力主要表现为纤维束之间的相互摩擦力和纤维束中的纤维受力.在编织管编织过程中,卷取张力增大,编织节距随之增加,编织管的孔隙增大.当编织管受到轴向拉伸时,孔隙越大,编织结构产生形变的程度和形变空间越小,所以随着编织节距的增加,表现为断裂伸长率的减小.

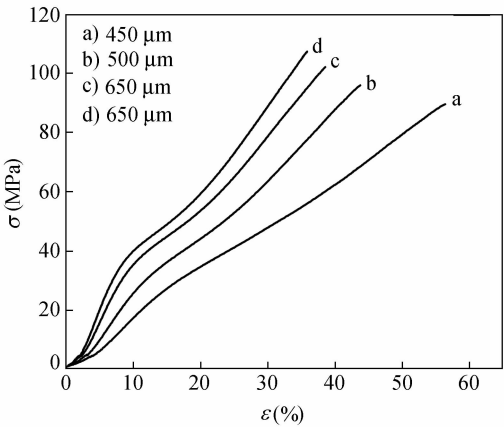


Fig. 6 The mechanical properties of PAN fiber braided tubes

由图可以看出,随着编织节距的增加,编织管的孔隙增大,编织结构更加疏松,纤维束之间的相互摩擦力降低,表现为断裂强力的增大;同时如图3可知,随着编织节距的增加,编织角减小,纤维束所受的拉伸力的分力减小,纤维束更不容易断裂,断裂强力增加。

2. 1. 3 同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的力学性能

图7为编织节距对同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜力学性能的影响。由图可以看出,随着编织节距的增大,膜的断裂强度增大,断裂伸长率减小。同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜断裂强度主要来源于编织管、表面分离层以及二者之间的相互结合力,其中编织管主要提供膜力学性能,故随着编织节距的增加,膜的力学性能趋势与编织管的趋势相一致。

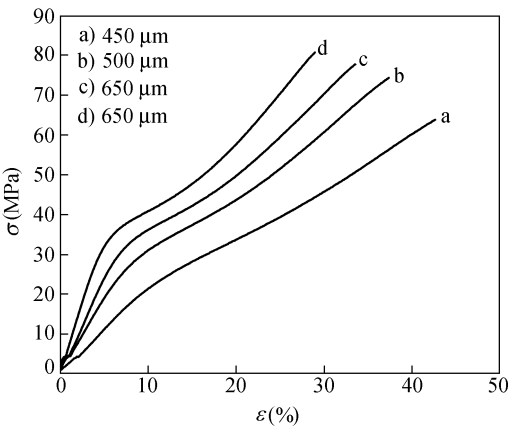


Fig. 7 The mechanical properties of homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes

对于膜而言,在发生断裂或塑性变形之前,膜

的分离性能已丧失,所以在膜的研究方面,一般不注重断裂强度,本文研究的目的在于确定编织管是同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜力学性能的主要提供者以及表面分离层对膜力学性能的影响。

2. 1. 4 同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜界面结合性能

对于同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜而言,表面分离层与编织管之间的界面结合失效后,即使编织管强度很大,膜的分离性能已然消失,丧失使用性能,所以编织管与表面分离层之间的结合性能对于同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜而言是十分重要的。本文通过水浴振荡、超声波水浴振荡及等力拉伸3种方法检验了同质编织管增强型中空纤维膜和异质编织管增强型中空纤维膜的编织管与表面分离层之间的结合性能。

图8为水浴振荡时间对同质和异质编织管增强型中空纤维膜纯水通量的影响。由图可以看出,随着振荡时间的增加,同质编织管增强型中空纤维膜的纯水通量基本保持稳定,而异质编织管增强型中空纤维膜纯水通量随振荡时间的增加而增大。这是因为水浴振荡破坏了异质编织管和表面分离层之间的结合,使纯水通量测试过程中过滤阻力减小,纯水通量增大。这种现象表明,同质增强型中空纤维膜编织管与表面分离层之间的结合程度优于异质增强型中空纤维膜。

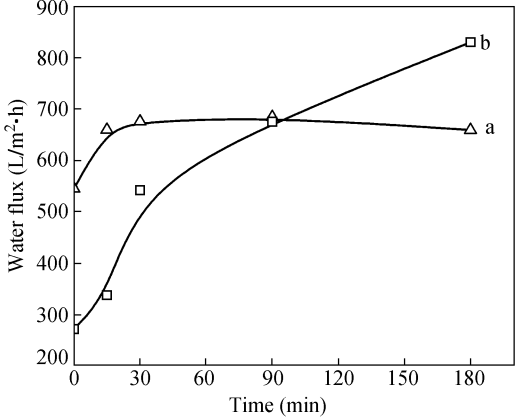


Fig. 8 Water flux of reinforced hollow fiber membranes: (1) homogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes and (2) heterogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes

图9为超声波水浴振荡时间对同质和异质编织管增强型中空纤维膜纯水通量的影响。使用超声波水浴振荡10 min后,异质编织管增强型中空

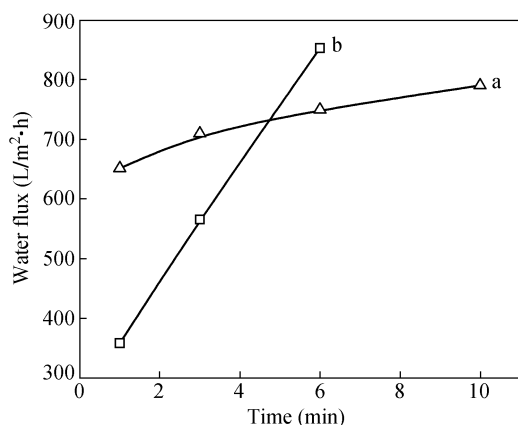


Fig. 9 Water flux of reinforced hollow fiber membranes: (1) homogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes and (2) heterogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes

纤维膜发生局部破损,出现了渗漏现象,导致过滤精度下降;而同质编织管增强型中空纤维膜经过 30 min 处理后才出现类似现象. 由图 9 可知,经超声波水浴振荡后,异质编织管增强型中空纤维膜纯水通量急剧增加,而同质编织管增强型中空纤维膜纯水通量增长缓慢,实验结果进一步验证了同质增强型中空纤维膜编织管与表面分离层之间的结合程度优于异质增强型中空纤维膜.

图 10 为等力(约 78 MPa)拉伸后同质编织管增强型中空纤维膜(a)和异质编织管增强型中空纤维膜(b)的外表面形貌. 由图可以看出,当编织管增强型中空纤维膜经受相同的外力(约 78 MPa)拉伸后,异质编织管增强型中空纤维膜表面破损,表面分离层与编织管之间有明显的界面分离;而同质编织管增强型中空纤维膜表面分离层结构完整. 再次表明,同质增强型中空纤维膜编织管与表面分离层之间的结合程度优于异质增强型中空纤维膜. 由图 10(b)同时可以看出对于编织管增强型中空纤维膜而言,虽然表面分离层破坏,但编织管并没有出现断裂现象,说明编织管本身的力学性能要优于表面分离层与编织管之间界面的结合性能.

2.2 形貌观察

图 11 为同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的横断面形貌. 图中所示数据为膜表面分离层厚度,而(a),(b),(c)和(d)分别为以编织节距 450,500,600 和 650 μm 的编织管为增强体,采用同心圆纺丝法制备而成的同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜. 图 12 为同质编织管增强型聚

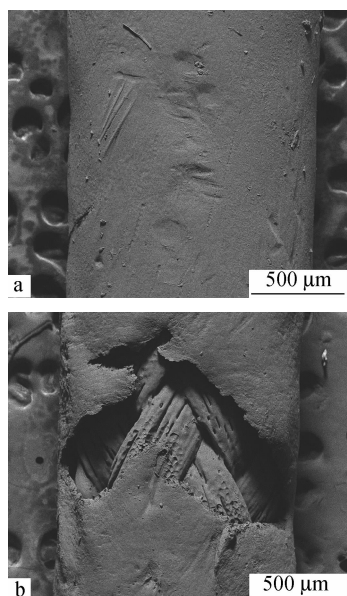


Fig. 10 Outer surface morphologies of reinforced hollow fiber membranes: (a) homogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes and (b) heterogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes

丙烯腈中空纤维膜的外表面形貌. 由图 11 和图 12 可以看出,表面分离层的外表层为致密层,其支撑层为多孔的疏松结构,且主要为指状孔结构. 当铸膜液浸入凝固浴时,由于双扩散作用,在铸膜液的表面,溶剂的扩散速率远远大于内部的外扩散速率,相分离最初发生在膜的表面,易于形成不对称的致密外表面结构^[16].

由图 11 可以看出铸膜液渗入到编织管纤维束中,提高了编织管与表面分离层之间的结合强度. 随着编织节距的增加,表面分离层的厚度减小,这是由于本文采用的纺丝工艺为同心圆纺丝制膜法,以控制表面分离层的均匀性,减少偏心现象,成膜后不同编织节距的编织管的膜外径几乎相同;而且随着编织节距的增加,编织管的外径也逐渐增大,故成膜后表面分离层的厚度也相应变薄.

2.3 同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜的通透性

2.3.1 最大孔径和平均孔径

图 13 为编织节距对同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜孔径的影响. 由图可以看出,随着编织节距的增加,膜的最大孔径和平均孔径均增加. 结合图 11 可知,随着编织节距增加,表面分离层的厚度减小,当表面分离层较薄时,表面易于形

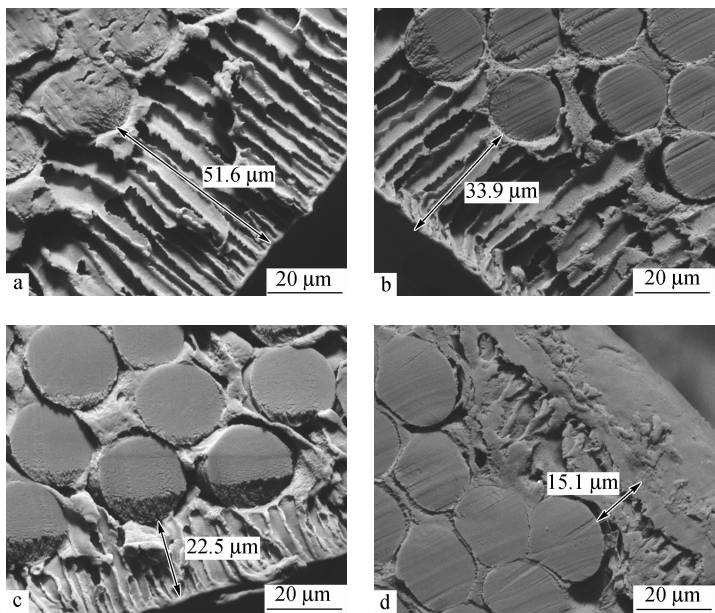


Fig. 11 Cross-section morphologies of homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes: (a) pitch 450 μm, (b) pitch 500 μm, (c) pitch 600 μm and (d) pitch 650 μm

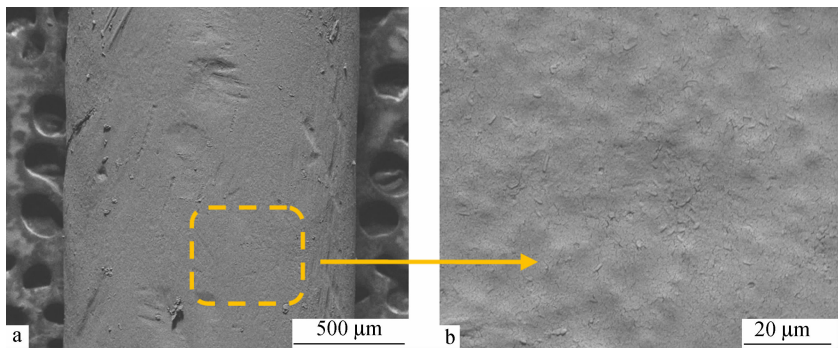


Fig. 12 Outer surface morphologies of homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes: (a) whole outer surface and (b) enlarged outer surface

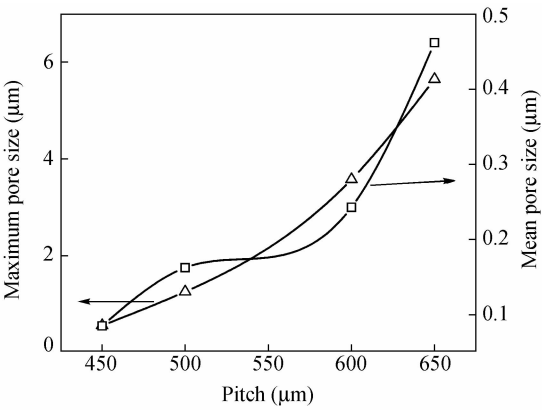


Fig. 13 Maximum and mean pore size of homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes

成大孔^[17],且越薄越易形成,使其最大孔径增大.

平均孔径的增大也与表面分离层厚度减小相关.

2. 3. 2 纯水通量和截留率

图 14 为编织节距对同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜纯水通量和截留率的影响. 由图可以看出,随着编织节距的增加,膜的纯水通量增大,截留率降低. 膜表面分离层具有类似于非对称膜的结构,由较薄致密皮层和多孔支撑层构成,皮层的孔径和性质决定了膜分离性能,而膜厚对过滤过程中传递速率有重要影响^[18]. 随着编织节距的增加,膜表面分离层厚度减小,孔曲率降低,对水的渗透阻力减小,水通过膜的路径变短,同时由图 13 可知膜的平均孔径增大,两种因素综合作用导致纯水通量增加. 而平均孔径是膜截留性能的决定因素,故随着编织节距的增加,截留率降低.

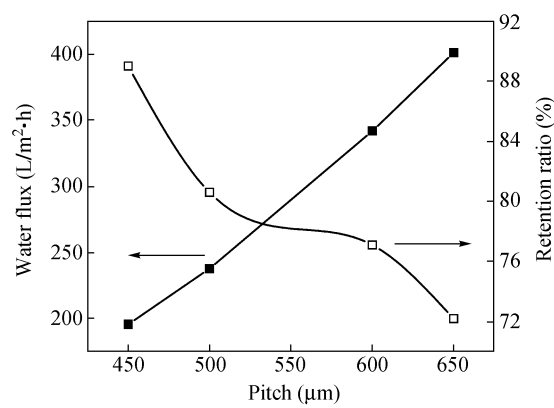


Fig. 14 Water flux and retention ratio of homogeneous braided tube reinforced PAN hollow fiber membranes

3 结论

与传统溶液纺丝法中空纤维膜相比,增强型中空纤维膜最大的优势在于力学性能,以应对恶劣的水处理环境. 本文利用二维编织技术将聚丙烯腈纤维编织成中空编织管,采用同心圆纺丝法制备同质编织管增强型聚丙烯腈中空纤维膜. 研究表明,所得增强膜表面分离层具有类似于非对称膜的结构,铸膜液渗入编织管纤维束中的现象明显;编织管的断裂强度最大可达 100 MPa 以上.

REFERENCES

- 1 Qian Yu(钱钰),Gong Meile(宫美乐). Technology of Water Treatment(水处理技术),1999,25(3):148~150
- 2 Li Yingdong(李英栋),Li Pingli(李凭力). CN patent,1695777A. 2005-11-16
- 3 Li Pingli(李凭力),Liu Jie(刘杰),Xie Lixin(解利昕). CN patent,1864828A. 2006-04-28
- 4 Zhu Jinbao(朱金宝),Yi Yi(尹艺). CN patent,1683059A. 2005-10-19
- 5 Xu Youyi(徐又一),Yi Zhuan(易砖),Zhu liping(朱利平),Chen Cheng(陈承). CN patent,102266726. 2011-12-07
- 6 Palinkas A,Marschall M,Szabo R. US patent,2012156485A1. 2011-12-05
- 7 Cote P L,Pedersen S K. US patent,2012097604A1. 2010-06-25
- 8 Morikawa H,Minegishi S,Furuno S. US patent,2007084794A1. 2006-12-11
- 9 Huang Dechang(黄德昌),Wang Junchuan(王俊川),Jiang Liangyong(江良涌),Zeng Yanhong(曾沿鸿),Zhang Yanling(张燕玲). CN patent,201755453U. 2011-03-09
- 10 Pedersen S K,Cote P L. TW patent,201223627A. 2011-09-15
- 11 Xu Youyi(徐又一),Ji Genliang(计根良),You Jianming(尤健明). CN patent,101543731A. 2009-09-30
- 12 Xiao Changfa(肖长发),Zhang Xuliang(张旭良),Hu Xiaoyu(胡晓宇),An Shulin(安树林). CN patent,102600733A. 2012-07-25
- 13 Liu Jianli(刘建立),Xiao Changfa(肖长发),Hu Xiaoyu(胡晓宇),Zhang Wujiang(张武江),Hou Ruobing(侯若冰). CN 102068922A. 2011-05-25
- 14 Yeom C K. US patent,2009317631A1. 2008-06-18
- 15 Xiao Changfa(肖长发),Wang Rui(王瑞),Liu Meitian(刘美甜),An Shulin(安树林). CN102580577A. 2012-07-18
- 16 Xu Qijun(许其军),Wang Binfang(王彬芳),Zhang Weisheng(张慰盛). Chemical World(化学世界),1992,(8):118~122
- 17 Li Bingbing(李冰冰),Li Ran(李然). Journal of Jilin Institute of Technology(吉林化工学院学报),2002,23(4):1~3
- 18 Zhu Changle(朱长乐). Membrane Science Technology(膜科学技术). 2nd ed. Beijing(北京):Senior Education Press(高等教育出版社),2004. 13~14

STUDY ON HOMOGENEOUS BRAIDED TUBE REINFORCED
POLYACRYLONITRILE HOLLOW FIBER MEMBRANES

Rui Wang, Chang-fa Xiao, Mei-tian Liu, Xu-liang Zhang

(Department of Textiles, Tianjin Polytechnic University, State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract Homogeneous braided tube reinforced polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber membranes which contained hollow braided tube and separation surface were prepared by concentric circles spinning method. The braided tube was prepared by the two-dimensional braided technique using PAN fibers. While the separation surface was obtained by non-solvent induced phase separation method with PAN as the polymer matrix, dimethyl sulfoxide (DMSO) as the solvent, and polyethylene glycol (PEG) as the pore-forming agent. Results showed that the structure of separation surface was similar to asymmetric membrane. The casting solution would penetrate into the voids among fiber bundles of the braided tube. As the braided pitch increasing, the thickness of separation surface decreased, which induced the promotion of the membrane water flux. There was no obvious influence of casting solution penetration on the membrane permeability. The breaking strength of braided tube was up to 100 MPa. Water bath vibration, ultrasonic vibration and the same axial tension force were utilized to investigate the interfacial adhesion between separation surface and braided tube of homogeneous and heterogeneous braided tube reinforced hollow fiber membranes. The results showed that the interfacial adhesion of the homogeneous one was superior to that of the heterogeneous one.

Keywords Homogeneous reinforced, Two-dimensional braided tube, PAN, Hollow fiber membrane