

纤维编织管增强型中空纤维膜研究*

权 全 肖长发** 刘海亮 赵 微 胡晓宇 环国兰

(天津工业大学 纺织学部 中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室培育基地 天津 300387)

摘 要 采用二维编织技术将聚丙烯腈(PAN)长丝编织成中空纤维编织管作为增强体,分别以聚丙烯腈(PAN)和聚偏氟乙烯(PVDF)为成膜聚合物,*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为添加剂,调制铸膜液,采用同心圆挤出-涂覆法制备了PAN纤维编织管同质增强型PAN中空纤维膜和异质增强型PVDF中空纤维膜.研究表明,所得PAN纤维编织管增强型中空纤维膜断裂强度最大可超过75 MPa,在伸长率10%范围内,表面分离层与增强体之间界面结合良好;表面分离层具有类似于非对称膜的结构,铸膜液可浸入纤维编织管纤维空隙中,铸膜液浸入部分固化后未影响膜的通透性能;随成膜聚合物浓度增加,膜纯水通量减小,牛血清白蛋白(BSA)截留率增大;随添加剂PVP浓度增加,膜的纯水通量先增大后减小,在8 wt%左右达最大值,BSA截留率随PVP浓度增加而单调增加;同质增强型中空纤维膜界面结合程度优于异质增强型.

关键词 聚丙烯腈,聚偏氟乙烯,纤维编织管,中空纤维膜,增强型

在当今水污染日益严重、水资源短缺的情况下,膜分离技术的研究与应用得到了高度重视^[1,2].随着膜分离技术应用领域不断扩大,对膜材料性能的要求也越来越高,传统溶液纺丝(即溶液相转化)法所得中空纤维膜的性能已不能适应膜分离技术应用发展的需要,尤其膜的拉伸强度较低,不能满足在膜生物反应器(MBR)技术处理污水过程中对膜力学性能的要求,如受长时间高压水流的冲击、压迫以及频繁的反冲洗作用致使断丝等现象在使用过程中经常发生.增强型中空纤维膜的出现,为改进传统溶液纺丝法中空纤维膜的力学性能提供了新的途径^[3-5].常见的增强型中空纤维膜主要为异质增强型,所用增强体材料多为聚酯、聚酰胺纤维等,与表面分离层组分既不是同种类聚合物,也非共溶剂可溶聚合物,其界面结合强度必然受到限制,在高强度振荡和反洗过程中,中空纤维膜的表面分离层易于发生破损或从增强体表面剥离、滑脱等,影响膜的使用寿命或分离系统的可靠性^[6-11].

本文依据高分子表面与界面理论,以聚丙烯腈(PAN)纤维编织管作为增强体,采用类似化学纤维皮/芯复合纺丝即同心圆挤出-涂覆法,制备

了2种PAN纤维编织管增强型中空纤维膜: PAN纤维编织管同质增强型中空纤维膜,表面分离层为具有耐光性、耐气候性、耐化学试剂性和加工性良好等特点的PAN; PAN纤维编织管异质增强型中空纤维膜,表面分离层具有抗污染能力强、抗紫外线、耐气候老化性优良、耐霉菌以及化学稳定性好等特点的聚偏氟乙烯(PVDF)^[12,13].利用表面分离层组分(PAN或PVDF)与增强体共溶剂的特性,增强体PAN纤维表面可以被铸膜液中溶剂适度溶胀或溶解,固化成膜后可提高表面分离层与增强体之间的界面结合强度,本文分析和讨论了所得两种PAN纤维编织管增强型中空纤维膜的力学性能、通透性及表面分离层与增强体之间界面结合性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PAN纤维,150D/60F,100捻/m,常熟翔鹰特纤有限公司;PVDF树脂,分子量 3×10^5 ,日本吴羽化学工业株式会社;PAN树脂,分子量 5×10^4 ,山东齐鲁石化公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K30,分子量 3×10^4 ,德国进口,天津天泰精细化学品有

* 2013-10-09 收稿,2013-12-18 修稿;国家高技术研究发展计划(863计划,项目号2012AA03A603)和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.1105.2014.13359

限公司分装; N,N -二甲基乙酰胺 (DMAc), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 吐温-80, 分析纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 甘油, 分析纯, 天津化学试剂公司。

1.2 实验过程

1.2.1 增强体制备

采用二维编织技术, 将 PAN 长丝在二维编织机上编织成 PAN 纤维中空管状织物, 简称纤维编织管^[14,15]。用中性洗涤剂清洗纤维编织管后, 干燥、卷绕后备用。

1.2.2 PAN 纤维编织管增强型中空纤维膜制备

铸膜液调制, 选择对 PAN 与 PVDF 具有良好溶解性的有机溶剂 DMAc, 将一定比例的成膜聚合物(PAN 或 PVDF)、添加剂 PVP 和吐温-80 均匀分散于溶剂 DMAc 中, 在 70 ℃ 恒温条件下搅拌至聚合物全部溶解, 形成均一体系, 真空脱泡。PAN 纤维编织管增强型中空纤维膜纺丝流程如图 1 所示, 将纤维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, 在卷绕辊牵引下浸入凝固浴, 同时铸膜液均匀涂覆在纤维编织管上, 经一段空气浴, 浸入凝固浴中固化成形。

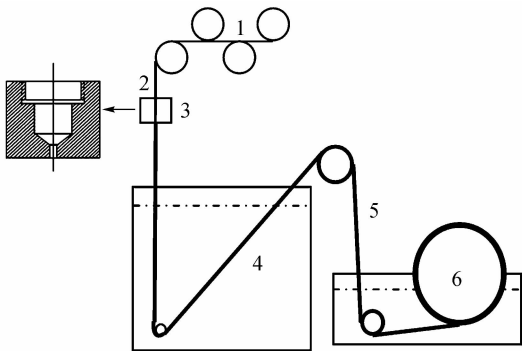


Fig. 1 Schematic diagram describing the dry-wet spinning process: (1) godet roller, (2) two dimensional braid, (3) spinneret, (4) coagulation bath, (5) two dimensional braid reinforced hollow fiber membrane and (6) winding roller

1.3 测试与分析

1.3.1 力学性能

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

1.3.2 形貌观察

用捷克 FEI 公司 Quanta200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌。

1.3.3 纯水通量

用实验室自制膜通量测试仪, 外压法测定膜纯水通量。在 0.1 MPa 压力下预压 30 min 后, 测定一定时间内透过水的体积, 按式 (1) 计算样品膜的水通量:

$$F = \frac{V}{S \times t} \quad (1)$$

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

1.3.4 截留率

配制质量浓度 1 g/L 的牛血清白蛋白 (BSA) 水溶液, BSA 分子量 6.8×10^4 , 分别取原液和透过液, 用 UV-1901 紫外-可见分光光度计测试吸光度值, 换算成浓度, 按式 (2) 计算截留率:

$$J = \frac{c_r - c_p}{c_r} \times 100\% \quad (2)$$

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)。

1.3.5 界面结合性能

本文采用超声波水浴振荡和轴向等速拉伸法测试表面分离层与纤维编织管之间的界面结合性能。用 KQ-100E 型超声波清洗器分别对增强膜样品进行振荡处理, 然后测定其纯水通量和截留率; 用 SANS 公司 CMT4204 型电子万能试验等速拉伸样品, 夹持距离 250 mm, 拉伸速率 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

2.1.1 增强体力学性能

图 2 为编织节距对 PAN 纤维编织管力学性能的影响。编织节距指纱线绕导管上循环 1 周, 即 1 个整螺旋轴向的长度, 如图 3 所示 L 即为编织节距。由图 2 可得, 纤维编织管应力-应变曲线变化趋势相似, 随编织节距增大, 断裂强度增大, 断裂伸长率稍微减小。纤维编织管力学性能差异受纤维材料及编织结构的影响, 本研究采用 PAN 长丝编织, 所以纤维编织管力学性能的差异是受编织结构影响。在纤维编织管编织过程中, 编织速度一定时, 卷取速度加快, 编织节距随之增大, 纤维间空隙增大。当纤维编织管轴向拉伸时, 纤维空隙越大, 编织结构沿编织管轴向产生形变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. 同时,随编织节距增加,编织结构变得更加疏松,纤维丝束之间相互摩擦力降低,表现为断裂强度的增大;编织角减小,纤维束所受拉伸力的分力减小,纤维束沿纤维编织管轴向提供更多分力,纤维编织管不易断裂,断裂强度增大^[14,15]. 此外,若编织节距过大,则纤维编织管内的纤维疏松,空隙增大,导致纤维编织管支撑性下降,中空性降低,不宜做增强体;若编织节距过小,则纤维编织管纤维紧密,纤维编织管表面更加凹凸不平,涂覆铸膜液后不易形成光滑、均匀的表面分离层,不宜做增强体. 综上所述,本研究选择编织节距为 600 μm 的 PAN 纤维编织管作为增强体.

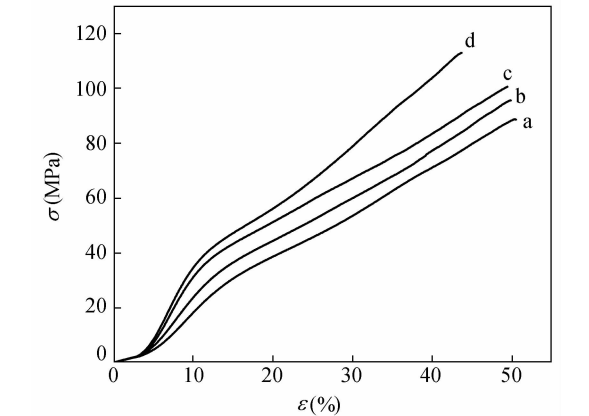


Fig. 2 The mechanical properties of PAN braid tubes with different L values: (a) 400 μm , (b) 500 μm , (c) 600 μm and (d) 700 μm

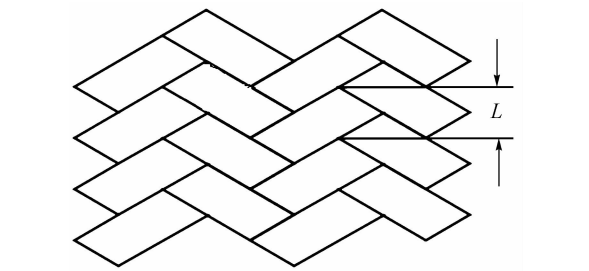


Fig. 3 Diamond braided structure

2. 1. 2 增强型中空纤维膜力学性能

图 4 为 PAN 纤维编织管及其增强型中空纤维膜应力-应变曲线. 其中,曲线 (a) 为编织节距 600 μm 纤维编织管应力-应变曲线,曲线 (b)、(c) 分别为以其为增强体制备同质、异质纤维编织管增强型 PAN、PVDF 中空纤维膜应力-应变曲线. 在纤维编织管编织过程中,卷取装置上的牵引作用使纤维经编织后成中空管状织物,不同系统

纤维之间相互编织产生空隙,在挤出-涂覆纺丝过程中部分铸膜液可浸入纤维间空隙,固化成膜后可提高表面分离层与增强体结合牢度^[14,16]. 由图 4 中曲线 (a) 可看出,当纤维编织管受拉伸作用时,纤维编织管空隙只需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,编织角逐渐减小,此时若卸载拉伸力,形变可恢复;B 点之后,拉伸形变随着拉伸力的增加而逐渐增大,拉伸形变不可恢复,曲线较平缓,直至纤维编织管断裂.

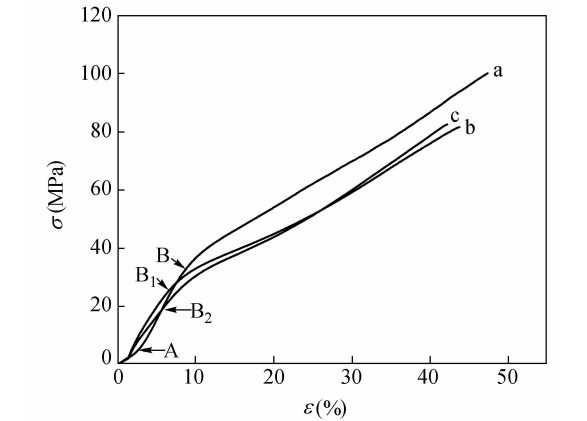


Fig. 4 The mechanical properties of PAN braid tube and braid reinforced hollow fiber membranes: (a) braid tube, (b) reinforced PAN and (c) reinforced PVDF

由图 4 中还可看出,增强型中空纤维膜的断裂强度、断裂伸长率相对纤维编织管减小,但在拉伸过程中曲线 (b)、(c) 在 A 点之前与 (a) 重合,在 A 与 B_1 、 B_2 点之间均高于 (a),在 B_1 、 B_2 之后均低于 (a). 出现这种现象的原因是铸膜液均匀涂覆在表层的同时浸入到部分纤维编织管的空隙中,浸入凝固浴中固化形成表面分离层和镶嵌在纤维空隙内的结合部分,阻碍了空隙及菱形编织结构的形变;表面分离层的形成,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纤维编织管都减小. 在 A 点之前,由于铸膜液浸入到部分空隙,并未完全填充所有空隙,当受轴向拉伸时未被铸膜液浸入部分发生形变,表现为小应力大应变区;在 A 与 B_1 、 B_2 之间,继续拉伸,镶嵌在纤维空隙中聚合物阻碍了编织结构的变形,表现为增强型中空纤维膜应力应变大于纤维编织管; B_1 、 B_2 点之后聚合物表面分离层使纤维束之间相互摩擦程度增加,表现为增强型中空纤维膜应力应变、断裂强度、断裂伸长率小于纤

维编织管.

本研究所制备增强型中空纤维膜断裂强度均可达 75 MPa 以上. 实际上, 在纤维编织管增强型中空纤维膜整体断裂之前, 表面分离层已发生破损或与增强体剥离、滑脱等, 膜的分离性能劣化或丧失, 纤维编织管是增强型中空纤维膜力学性能的主要提供者.

2.2 形貌观察

图 5 为增强型中空纤维膜横断面形貌. 由图 5 可见, 中空纤维膜外表面为致密结构, 表面分离层为多孔疏松结构, 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, 在铸膜液表面, 溶剂的扩散速率远大于内部的外扩散速率, 相分离最初发生在膜的表面, 易形成致密结构. 由

图 5 还可看出, 铸膜液可浸入纤维编织管纤维空隙中, 铸膜液中溶剂对增强体纤维表面有适度溶胀或溶解作用, 重新固化成膜后与分离层组分相互融合、镶嵌, 提高了表面分离层与增强体之间的结合强度, 尤其是同质增强型 PAN 中空纤维膜相对于共溶剂异质 PVDF 中空纤维膜, 其铸膜液浸入 PAN 纤维编织管空隙更加均匀, 铸膜液固化成膜后与增强基体纤维表面发生部分融合, 界面结合状态更好. 界面层作用机理认为, 润湿是形成良好界面结合强度的先决条件^[16,17]. 体系黏结状态取决于润湿性, 若润湿好, 纤维编织管与聚合物分子之间紧密接触而产生吸附, 则界面可形成巨大的分子作用力, 同时排除被黏物表面吸附的气体, 提高黏结强度. 铸膜液固化成形后, 纤维编织管疏

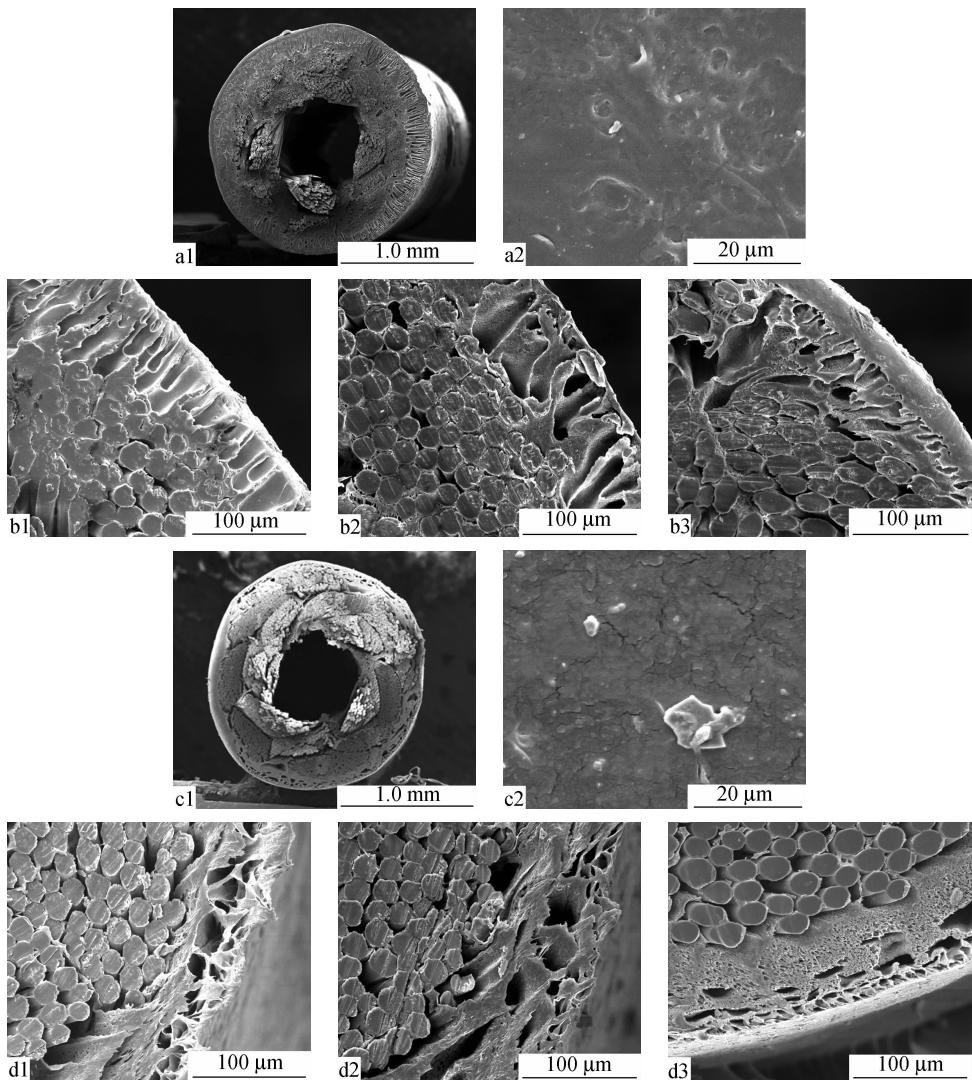


Fig. 5 The SEM morphologies of reinforced hollow fiber membranes; (a1 ~ a2) PAN10 wt% cross-section and outer surface, (b1 ~ b3) PAN concentration 10 wt% , 12 wt% , 14 wt% , (c1 ~ c2) PVDF14 wt% cross-section and outer surface and (d1 ~ d3) PVDF concentration 10 wt% , 12 wt% , 14 wt%

松的空隙结构有利于提高两相之间的界面结合强度. 用液滴角度测量法测试滴液 5s 后铸膜液与纤维编织管的接触角,10 wt% 浓度 PAN、PVDF 铸膜液对纤维编织管接触角分别为 70.6°、78.4°,均小于 90°,表明铸膜液可浸润纤维编织管. PAN 铸膜液对 PAN 纤维编织管的浸润程度略优于 PVDF 铸膜液,但在纺丝过程中,纤维编织管的空隙远大于铸膜液中大分子的尺寸,因此两种铸膜液均可浸入纤维编织管的空隙,固化成膜后可形成较好的界面结合状态.

2.3 纯水通量和截留率

图 6 为成膜聚合物浓度对膜纯水通量和截留率的影响,图 7 为添加剂 PVP 浓度对膜纯水通量和截留率的影响. 由图 6 可知,成膜聚合物(PAN 或 PVDF)浓度对膜的通量和截留率均有影响,PAN 与 PVDF 变化趋势相似,成膜聚合物浓度越高,膜纯水通量越小,截留率越大. 这是因为,铸膜液中成膜聚合物浓度增加,溶液黏度增大,单位体积内聚合物分子数目增加,分子运动受限,使铸膜液中溶剂相与凝固浴中非溶剂相之间的动力学交换过程明显减缓,延迟相分离行为显著,在膜中形成大孔的过程受到抑制,水通量降低,截留率上升^[10,18].

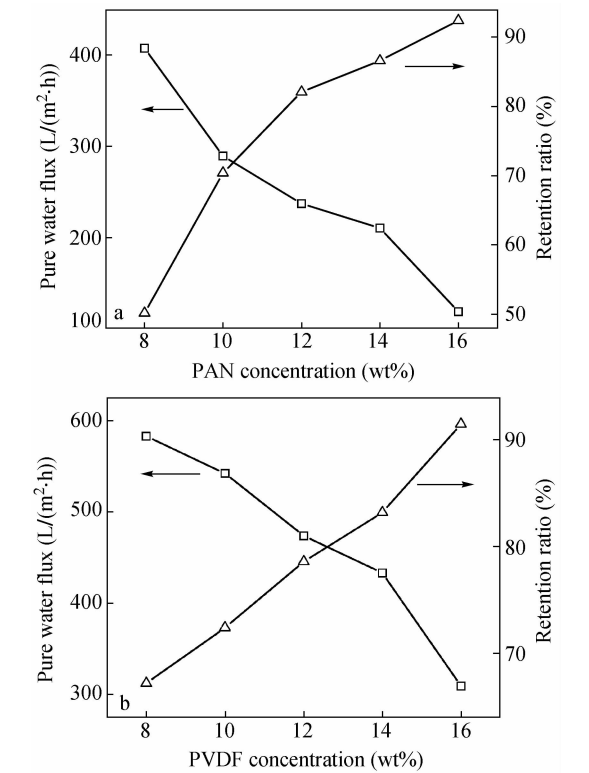


Fig. 6 Effect of the polymer concentration on pure water flux and protein rejection of the reinforced (a) PAN and (b) PVDF membranes (PVP concentration: 7 wt%)

由图 7 可知,添加剂 PVP 浓度对增强膜的通量和截留率均有影响,变化趋势相似. 随 PVP 浓度增加,水通量先增大后减小,均在 8 wt% 左右达最大值;但 BSA 截留率随 PVP 浓度增加而单调增加,这与膜结构有很大关系. 当 PVP 浓度较低时,成膜过程中铸膜液体系的热力学性质控制成膜过程,分相速度随 PVP 浓度增加而加快,指状孔结构发展更充分,水通量增大,但当 PVP 浓度增加到一定程度时,成膜过程中动力学扩散起主导作用,成为控制因素,而 PVP 浓度增加使铸膜液体系的黏度增大,造成溶剂-非溶剂的交换阻力增大,铸膜液体系由瞬时液-液分相向延时液-液分相过渡,膜的大孔发展受到抑制,水通量降低,截留率上升^[19].

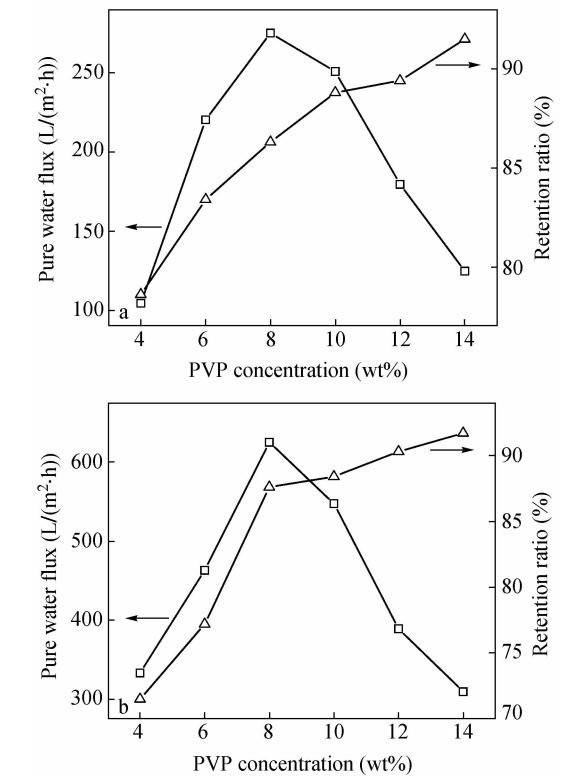


Fig. 7 Effect of the PVP concentration on pure water flux and protein rejection of the reinforced (a) PAN 10 wt% and (b) PVDF 10 wt% membranes

2.4 增强型中空纤维膜界面结合性能

对增强型中空纤维膜而言,表面分离层是分离膜的功能层,表面分离层与纤维编织管之间的界面结合失效后,即使纤维编织管强度很大,膜分离性能劣化或丧失,使其不具实用价值,所以表面分离层与纤维编织管之间的结合性能对纤维编织管增强型中空纤维膜非常重要. 本文采用超声波

水浴振荡和轴向等速拉伸试验分析和讨论表面分离层与纤维编织管间的结合性能。

2.4.1 超声波水浴振荡对增强型中空纤维膜界面结合性能影响

采用超声振荡技术模拟 MBR 中极端水环境下的扰动振荡^[20~22],来表征增强型中空纤维膜界面结合性能.图 8 为超声波水浴振荡时间对增强型中空纤维膜纯水通量和截留率的影响.可见,经超声波水浴振荡后,异质增强型 PVDF 中空纤维膜纯水通量急剧增加,截留率显著降低;而同质增强型 PAN 中空纤维膜纯水通量增长缓慢,截留率略有降低.超声波瞬时高能量可导致表面分离层与增强体两相之间界面产生部分损坏或剥离失效,造成表面分离层孔结构受损,进而影响膜的分离性能.超声波振荡处理后,异质增强型 PVDF 中空纤维膜的纯水通量和截留率变化十分明显,原因在于表面分离层与纤维编织管之间的界面结构受损;同质增强型 PAN 中空纤维膜的界面结合状态优良,超声波振荡对两相界面产生的影响较小,纯水通量和截留率变化较小.这是由于在同质增强型中空纤维膜制备过程中,PAN 纤维编织管表面被铸膜液中溶剂溶解,然后与铸膜液中固化的 PAN 相互融合、镶嵌为一体;而在异质增强型 PVDF 中空纤维膜制备过程中,PAN 纤维编织管表面被铸膜液中溶剂溶解后并未与铸膜液中固化的 PVDF 完全融合,仍存在较清晰的界面.因此,PAN 纤维编织管同质增强型中空纤维膜的界面结合强度优于异质增强型中空纤维膜.

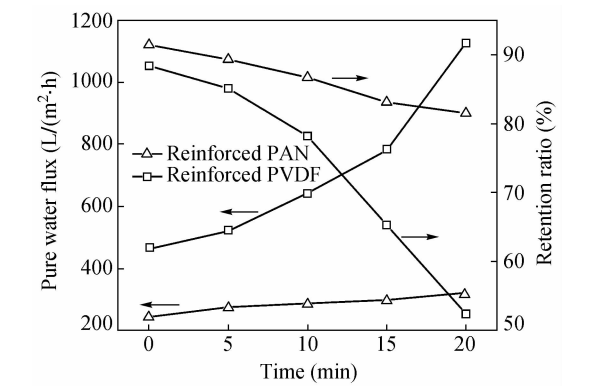


Fig. 8 Effect of sonication on pure water flux and protein rejection of the reinforced membranes

2.4.2 等速拉伸对增强型中空纤维膜界面结合性能影响

通过等速拉伸(增强型中空纤维膜断裂伸长百分数)试验,测试膜的纯水通量和观察膜的形

貌,分析和讨论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性能.由图 9 可见,增强型中空纤维膜在小变形范围内通量变化不大,尤其是同质增强型 PAN 中空纤维膜在其拉伸断裂伸长的 10% 时纯水通量较初始通量的变化仍很小,异质增强型 PVDF 中空纤维膜在其拉伸断裂伸长的 5% 时纯水通量较初始通量的变化较小;其后,随拉伸增加,纯水通量明显增大,表面分离层与增强体之间的界面结合发生局部损伤,甚至表面分离层破裂,直至膜丝断裂.可以认为,增强型中空纤维膜在小变形拉伸范围内,仍保持了较好的界面结合强度和分离性能.

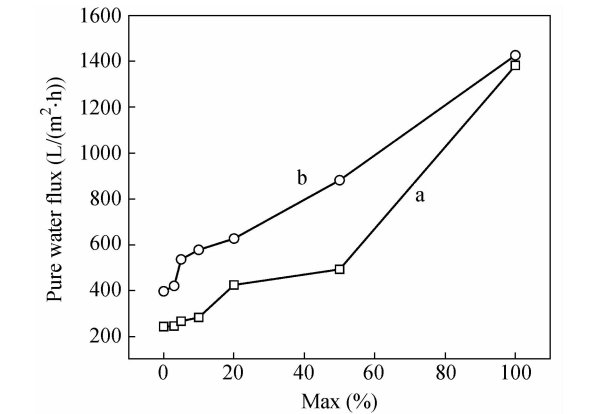


Fig. 9 Effect of the elongation on pure water flux of the reinforced membranes: (a) PAN and (b) PVDF

图 10 为拉伸后中空纤维膜局部横断面和表面形貌.图 10 中(a)和(b)为同质增强型 PAN 中空纤维膜,(c)和(d)为异质增强型 PVDF 中空纤维膜.由图可知,同质增强型中空纤维膜表面分离层 PAN 与增强体 PAN 形成相互融合、镶嵌,异质增强型中空纤维膜表面分离层 PVDF 与增强体 PAN 只形成相互镶嵌,并未发生融合;在较小拉伸比时,同质增强型 PAN 中空纤维膜表面裂纹不明显,随拉伸比增大,其表面逐渐出现微小裂纹;而异质增强型 PVDF 中空纤维膜在较小拉伸比时,其表面出现细小裂纹,变化不明显,随拉伸比增大,表面裂纹逐渐增多,裂痕加大,逐渐丧失膜分离性能.增强型中空纤维膜沿轴向较小拉伸变形后均可保持较好的界面结合状态.此外,受 PAN 纤维编织管菱形编织结构的影响,在制备增强型中空纤维膜过程中铸膜液可部分浸入纤维空隙,固化成膜后嵌入纤维编织管,在初始拉伸范围内发生的形变主要是编织结构的变化,纤维之间空隙变小,变窄,随轴向拉伸逐步增加,纤维逐渐

沿轴向伸直,此时表面分离层与增强体之间界面易被破坏,丧失膜的分离性能.可以认为,PAN 纤维编织管是增强型中空纤维膜力学性能的主要提

供者,增强型中空纤维膜在一定伸长范围内,其分离性能较稳定,而同质增强型 PAN 中空纤维膜界面结合强度优于异质增强型 PVDF 中空纤维膜.

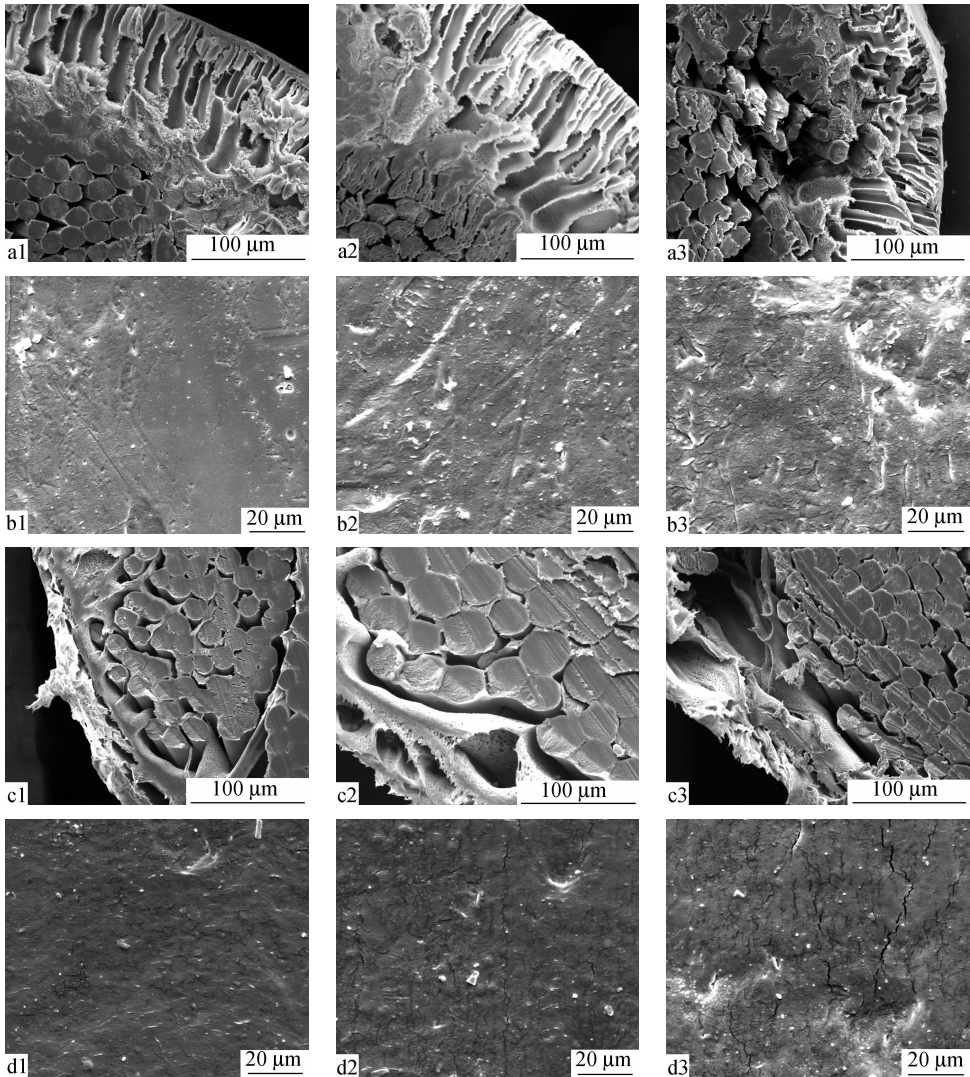


Fig. 10 The cross-section and outer surface SEM morphologies of elongated reinforced hollow fiber membranes: (a1 ~ a3) PAN cross-section, elongation rate: 3% , 10% , 50% ; (b1 ~ b3) PAN outer surface, elongation rate: 3% , 10% , 50% ; (c1 ~ c3) PVDF cross-section, elongation rate: 3% , 10% , 50% and (d1 ~ d3) PVDF outer surface, elongation rate: 3% , 10% , 50%

3 结论

本文采用二维编织技术将 PAN 长丝编织成中空纤维编织管作为增强体,从与增强体共溶剂角度出发,分别以 PAN 和 PVDF 为成膜聚合物,用同心圆挤出-涂覆法制备了 PAN 纤维编织管同质增强型 PAN 中空纤维膜和 PAN 纤维编织管异质增强型 PVDF 中空纤维膜.研究表明,所得增强型中空纤维膜断裂强度最大可超过 75 MPa,PAN 纤维编织管是增强型中空纤维膜力学性能的主要

提供者;中空纤维膜表面分离层具有非对称膜结构,铸膜液浸入纤维编织管纤维束中的现象较为明显,有利于提高表面分离层与增强体之间界面结合强度;随铸膜液中成膜聚合物浓度增加,所得膜的纯水通量减小,截留率增大;随添加剂 PVP 浓度增加,膜的纯水通量先增大后减小,在 8 wt% 左右达最大值,但 BSA 截留率随 PVP 浓度增加而增大;同质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性能优于异质增强型中空纤维膜.

REFERENCES

1 Sonune A ,Ghate R. Desalination ,2004 ,167 :55 ~ 63

2 Mutamim N S A ,Noor Z Z ,Hassan M A A ,Olsson G. Desalination ,2012 ,305 :1 ~ 11

3 Mailvaganam M ,Fabbicino L ,Rodrigues C F F ,Donnelly A R. US patent ,5472607. 1995-12-05

4 Goodboy K P ,Mahendran M ,Fabbicino L. US patent ,WO 200078437A1. 2000-12-28

5 Ji J ,Salem N H. US patent ,7165682B1. 2007-01-23

6 Murase K ,Habara H ,Fujiki H ,Hirane T ,Mizuta M. US patent ,2002/0046970A1. 2002-04-25

7 Vizvardi K ,Mabendran M ,Pelle K ,Koops G H ,Pozsgay A G. US patent ,20100108599A1. 2010-05-06

8 Li Yingdong(李英栋) ,Li Pingli(李凭力) . CN patent ,1695777A. 2005-11-16

9 Li Pingli(李凭力) ,Liu Jie(刘杰) ,Xie Lixin(解利昕) . CN patent ,1864828A. 2006-04-28

10 Zhang X L ,Xiao C F ,Hu X Y ,Bai Q Q. Appl Surf Sci ,2013 ,264 :801 ~ 810

11 Li Suoding(李锁定) ,Dai Pan(代攀) ,Chen Yili(陈亦力) ,Wu Qiang(吴强) . Technology of Water Treatment(水处理技术) ,2012 ,38(12) :28 ~ 31

12 Schamagl N ,Buschatz H. Desalination ,2001 ,139 :191 ~ 198

13 Liu F ,Hashim N A ,Liu Y T ,Abed M M R ,Li K. Membr Sci ,2011 ,375 :1 ~ 27

14 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

15 Yang Gui(杨桂) ,Ao Daxin(敖大新) ,Zhang Zhiyong(张志勇) ,Production ,Craft and Industrial Practice of Braided Composites(编织结构复合材料制作、工艺及工业实践) . Beijing(北京) :Science Press(科学出版社) ,1999. 56 ~ 60

16 Zhang Kai(张开) . Polymer Interface Chemistry(高分子界面科学) . Beijing(北京) :China Petrochemical Press(中国石化出版社) ,1997. 147 ~ 152

17 Zeng Xiaoyan(曾晓雁) ,Wu Yiping(吴懿平) . Surface Engineering(表面工程学) . Beijing(北京) :China Machine Press(机械工业出版社) . 2001. 15 ~ 17

18 Zuo Danying(左丹英) ,Xu Youyi(徐又一) ,Zou Hantao(邹汉涛) . Membrane Science and Technology(膜科学与技术) ,2009 ,2(1) :29 ~ 35

19 Lu Yin(陆茵) ,Chen Huanlin(陈欢林) ,Li Bogeng(李伯耿) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) ,2002 , (5) :656 ~ 659

20 Li Tingsheng(李廷盛) ,Yin Qiguang(尹其光) . Ultrasonic Chemistry(超声化学) . Beijing(北京) :Science and Technology Press(科学技术出版社) ,1995. 5 ~ 9

21 Masselin I ,Chasseray X ,Bourlie L D ,Lainé J M ,Syzaret P Y ,Lemordant D. Membr Sci ,2001 ,181 :213 ~ 220

22 Zhang Kunming(张坤明) ,Lv Mou(吕谋) ,Liu Jie(刘杰) ,Li Hongyan(李红艳) . Water and Wastewater Engineering(给水排水) ,2010 ,36 (7) :147 ~ 149

Preparation and Properties of Filaments Braid Tube Reinforced Hollow Fiber Membranes

Quan Quan, Chang-fa Xiao^{*}, Hai-liang Liu, Wei Zhao, Xiao-yu Hu, Guo-lan Huan

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

Abstract Polyacrylonitrile (PAN) filaments were braided into a braid hollow tube for membrane reinforcement *via* two-dimensional weaving techniques. Polyacrylonitrile and polyvinylidene fluoride were used as membrane-forming polymers, *N*, *N*-dimethylacetamide (DMAc) as solvents and polyvinyl pyrrolidone (PVP) as an additive. PAN filaments braid tube reinforced homogeneous PAN hollow fiber membranes and enhanced heterogeneous polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes were prepared by concentric circles squeezing-coating spinning method. Results showed that for the PAN filaments braid tube reinforced hollow fiber membranes the rupture strength was up to 75 MPa or more, and the interface adhesion between reinforcement and separation surface had a good combination in the range of 10% elongation rate. The structure of the separation surface was similar to the structure of asymmetric membranes. The casting solution could penetrate into the gap between fiber bundles of the braided tubes, and did not affect the permeability of the membrane. With polymer concentration increasing, the membrane flux was decreased, and the retention rate of BSA was increased. With additive PVP concentration increasing, the membrane water flux was increased and then decreased, in addition, maximum was at 8% ; but the retention rate of BSA was increased monotonically. The results also showed that the interface adhesion of the filaments braid tube reinforced homogeneous hollow fiber membranes were better than that of the heterogeneous ones.

Keywords Polyacrylonitrile, Polyvinylidene fluoride, Braid tube, Hollow fiber membrane, Reinforced

^{*} Corresponding author: Chang-fa Xiao, E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn