# 纤维增强型中空纤维膜研究成果综述

来源：网络 作者：蓝色心情 更新时间：2024-01-03

*增强型中空纤维膜的研究是随着膜生物反应器技术发展起来的，下面是小编搜集的一篇关于纤维增强型中空纤维膜研究成果探讨的论文范文，供大家阅读查看。 MBR是一种由膜分离单元与生物处理单元相结合的高效新型水处理技术。由于具有优质、稳定的出水水质...*

增强型中空纤维膜的研究是随着膜生物反应器技术发展起来的，下面是小编搜集的一篇关于纤维增强型中空纤维膜研究成果探讨的论文范文，供大家阅读查看。

MBR是一种由膜分离单元与生物处理单元相结合的高效新型水处理技术。由于具有优质、稳定的出水水质，紧凑的结构，简单的操作以及摆动摩擦带来的膜自清洁作用等特点，已在水处理领域表现出强大优势[1-3].但其对作为核心分离材料的中空纤维膜要求苛刻，不仅要具有优良的分离性能，而且还要能承受MBR运行的恶劣环境以及分离体系运行和反洗过程中因流体(液体或气体)产生的各种脉动或冲击作用。采用传统的溶液相转化法制备的单质中空纤维膜具有工艺成熟，膜分离精度高(平均孔径小且分布窄)等特点，但其力学性能差，在实际使用过程中膜丝经受长时间高压水流的脉动或冲击扰动，高速水流甚至气流以及频繁的清洗均对膜丝产生较大的损伤，断丝已成为中空纤维膜使用过程中的常见现象[4].这种缺点不但影响设备运行中出水水质的稳定性，而且会增加工程运营的成本，成为制约MBR技术发展的因素之一。采用传统的溶液相转化法制备的单质中空纤维膜已不能满足MBR技术的发展需求，因此，研究与开发适应于苛刻环境下高强度聚合物中空纤维液体分离膜具有重要意义。

目前，提高中空纤维膜的力学性能主要通过复合法制备增强型中空纤维膜，即通过增强体增强法提高中空纤维膜力学强度。根据增强体形态，增强型中空纤维膜可分为纤维增强型中空纤维膜和多孔基膜增强型中空纤维膜，其中纤维增强型中空纤维膜又可分为连续纤维增强型中空纤维膜和编织管增强型中空纤维膜[4-6].

1连续纤维增强型中空纤维膜

连续纤维增强型中空纤维膜是通过中空纤维喷丝组件的设计，将连续纤维束与成膜聚合物溶液同时挤出，进入凝固浴后聚合物溶液固化，在中空纤维膜成形过程中将连续纤维束固定在中空纤维膜内部[7-8]而制得的。连续纤维增强型中空纤维膜的制备是借助溶液相转化法实现的，其纺丝工艺流程如图1所示。制备过程以干-湿法纺丝流程为基础，通过改造喷丝头结构，将连续纤维束与成膜聚合物溶液同时挤出，进入凝固浴时聚合物溶液中溶剂与凝固浴中非溶剂发生双扩散作用，聚合物细流在芯液和外凝固浴共同作用下固化成膜，同时将纤维束固定在膜壁内部。在成膜过程中，聚合物溶液处于热力学不稳定状态，继而发生液-液相分离或固-液相分离，聚合物富相固化成膜，聚合物贫相溶出成孔。

所得连续纤维增强型中空纤维膜断面形貌如图2所示[9],中空纤维膜断面为非对称结构，纤维束固定在膜壁内部。

连续纤维增强型中空纤维膜制备过程中除了要考虑干-湿法纺丝的影响因素，如喷丝头几何尺寸、铸膜液黏度、铸膜液挤出速度、芯液组成及温度、空气浴高度、卷绕速度、凝固浴组成及温度等，还要考虑连续纤维的成分及纤度、与铸膜液的相互作用程度、纤维束的根数及纺入膜壁的方式等。

1999年，Ikeda[10]将6支纤维纺入中空纤维膜壁中，3支左旋缠绕，3支右旋缠绕，制备出一种连续纤维增强型中空纤维膜，此种方式可使爆破强度提高2倍以上，但拉伸强度几乎不变，如图3(a)所示。

202\_年，Murase等[11]将若干支连续纤维沿轴向纺入中空纤维膜壁中，通过控制纤维束的数量来控制膜的拉伸强度，此种方式可明显提高膜拉伸强度，但爆破强度几乎不变，如图3(b)所示。

李凭力等[7]以涤纶(PET)、锦纶6或锦纶66为增强纤维，制备出一种纤维增强型聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维微滤膜，所得膜拉伸强度大于10MPa.宣孟阳等[12]采用干-湿法纺丝工艺，通过喷丝板改造在膜的支撑层中引入纤维复丝，制备纤维增强型PVDF中空纤维膜，并探讨了增强纤维的选择原则，认为增强纤维必须能被铸膜液浸润，但不能溶于铸膜液的溶剂，起增强作用的纤维必须具有较高的拉伸强度和拉伸模量，同时具有良好的化学和热稳定性，如锦纶、PET、丙纶、醋酸纤维素等。Liu等[9]以PET为增强纤维，通过干-湿法纺丝制备PVDF中空纤维膜，研究发现PET纤维束对所得膜通透性能影响较小，通过改变纤维束的根数可控制中空纤维膜的拉伸强度。徐又一等[5]通过在喷丝头中加入纤维通道，延长纤维束与铸膜液接触时间，来改善纤维束与膜体的结合状态。

由上述分析可知，连续纤维增强型中空纤维膜对中空纤维膜力学性能的提高是有限的，连续纤维增强型中空纤维膜以不同方式增强了中空纤维膜爆破强度或拉伸强度，但无法同时兼顾2种强度。连续纤维增强型中空纤维膜多为异质增强，即连续纤维束与膜体为不同材质，异质增强方式可有效防止膜制备过程中铸膜液中溶剂对纤维束的溶胀溶解等不良影响，保证所得增强型中空纤维膜的力学强度。

但连续纤维增强型中空纤维膜的另一制备关键是获得纤维束与膜体之间良好的界面结合状态，以防止膜使用过程中膜体与纤维束之间发生剥离，造成膜系统失效，而异质增强型中空纤维膜中连续纤维与膜基体之间由于热力学不相容性，使得两相界面在化学组成和结构上存在明显的梯度变化，中空纤维膜在使用过程中两相界面处易发生界面相分离(剥离)而导致中空纤维膜物理损伤和膜分离系统失效，因此，连续纤维增强型中空纤维膜的使用受到一定限制，如何兼顾爆破强度和拉伸强度，同时提高异质增强型中空纤维膜界面结合性能，成为限制纤维增强型中空纤维膜广泛应用的主要问题。

2编织管增强型中空纤维膜

编织管增强型中空纤维膜是根据化学纤维皮/芯复合纺丝技术，通过喷丝头设计，将成膜聚合物溶液与预先编织好的中空编织管在喷丝头处复合，通过非溶剂致相转化法(NIPS)或热致相分离法(TIPS)使成膜聚合物与中空编织管成为一体[13-14]而制得的。其纺丝工艺流程如图4所示[15],制备过程以牵引-涂覆流程为基础，在卷绕辊牵引下，使预先编织好的编织管经过喷丝头，此时铸膜液与编织管在喷丝头处复合，进而进入外凝固浴，铸膜液固化的同时与编织管成为一体，经萃洗后可得编织管增强型中空纤维膜。所得编织管增强型中空纤维膜断面形貌如图5所示[16],中空纤维膜断面为非对称结构，编织管内衬于中空纤维膜壁内部。

这种制备方法通过工艺调整可使中空编织管嵌入或内衬于中空纤维膜内部，所用中空纤维编织管主要由二维编织技术制备。编织管增强型中空纤维膜根据表面分离层与编织管增强体聚合物成分可分为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。

1995年，Mailvaganam等[17]公开了一种具有支撑体的中空纤维膜，其特点是采用特制连续超细纤维制备编织管，然后在其表面复合表面分离层，所得膜具有较高的机械强度和韧性，如图6(a)所示，这种中空纤维膜是真正意义上可应用于实际水处理的增强型中空纤维膜。202\_年，Mailvaganam等[18]又提出了一种在编织物上涂覆聚合物树脂的复合中空纤维膜，编织物由细度较大的单丝制成，但这使得涂覆液与编织物接触的表面积较小，编织物与表面分离层之间的剥离强度较低。Lee等[13]将铸膜液涂覆于预先编织好的PET编织管外表面，通过NIPS法制得一种异质增强型中空纤维膜，其表面分离层孔径在0.01~1m之间。

李凭力等[19]在NIPS法制备的中空纤维膜外部编织成网状，之后在纤维加固的中空纤维膜外表面二次涂覆铸膜液，制备出一种网状纤维异质增强型聚偏氟乙烯中空纤维膜，使纤维编织网包覆于中空纤维膜内部，这种方法制备的中空纤维膜拉伸强度可达10~50MPa,但此方法工艺复杂，同时增加膜厚度和膜过滤阻力，降低膜通透性。徐又一等[20]

将纤维沿着芯液管编织成纤维编织管，然后将铸膜液、芯液及纤维编织管通过挤出模具共挤出，使用NIPS法将纤维编织管嵌入增强型中空纤维膜内部，其结构如图6(b)所示。近年来有学者将编织管增强与TIPS法连用，制备增强型中空纤维膜，拓宽了增强膜制备方法。周婧等[21]利用TIPS法将高温下聚合物/稀释剂均一溶液通过环形纺丝头均匀涂覆于增强编织管表面，固化成形后可得增强型复合中空纤维膜，该膜具有更高的拉伸强度和耐压强度，但这种方法制膜温度较高，易对编织管造成不良影响。徐志康等[22]利用低温热致相分离法制备了一种编织管增强型中空纤维膜，其将聚合物溶解于溶剂和非溶剂组成的混合稀释剂中，在60~150℃下形成均一溶液，然后将聚合物溶液涂覆于编织管表面，经固化、萃取后制得编织管增强中空纤维膜，这种方法可避免常规热致相分离法所需的高温对编织管结构的破坏。

异质编织管增强型中空纤维膜同样存在界面结合强度差的缺点，由此，编织管增强型中空纤维膜界面结合性能的改善成为复合编织管增强型中空纤维膜研究的重点。目前，改善界面结合性能的方法主要有2种。一种是对编织管进行预处理，通过改善编织管表面结构或在编织管表面预涂覆黏结剂，提高界面结合性能，如李武锡等[23]通过赋予构成编织管的单丝一定的卷曲率来控制复合中空纤维膜表面分离层与编织管的剥离强度，通过提高单丝卷曲率增加表面分离层与管状编织物的接触面积，从而提高其剥离强度，这种复合中空纤维膜表面分离层与编织管最高剥离强度可达10MPa.之后通过细丝与粗丝的编排组合制备出一种高渗透性、高机械和撕裂强度的复合中空纤维膜[24].王磊等[25-26]通过对PET编织管表面预处理，即表面去油污处理和化学改性，以提高编织管与铸膜液之间的黏结力，从而改善表面分离层与编织管的界面结合性能，制得一种高通量、高强度、高截留、抗污染的PET编织管/聚合物复合中空纤维膜。肖长发等[27-28]利用聚合物共溶剂原理，将PVDF铸膜液均匀涂覆于共溶剂的PAN编织管表面，通过铸膜液对PAN编织管表面的刻蚀，在固化成形后提高表面分离层与增强体的界面结合性能。另一种方法是通过编织管与成膜聚合物的选择，利用相同聚合物之间良好的热力学相容性，制备同质增强型中空纤维膜，改善界面结合性能，如王瑞等[6,29]

通过同心圆纺丝法将PAN铸膜液均匀涂覆于PAN二维编织管外表面得到同质增强型PAN中空纤维膜，其断裂强度可达80MPa,表面分离层与编织管界面结合性能良好。凡祖伟等[15,30]通过化学纤维皮/芯复合纺丝法将醋酸纤维素(CA)铸膜液均匀涂覆于CA二维编织管外表面制得同质增强型CA中空纤维膜，其断裂强度大于11MPa,当CA质量分数为10%时，所得膜综合性能较优。

3多孔基膜增强型中空纤维膜

多孔基膜增强型中空纤维膜是借鉴化学纤维皮/芯复合纺丝技术，以高强度、大通量聚合物中空纤维多孔膜为基膜(增强体),采用溶液相转化法在多孔基膜表面复合聚合物表面分离层，制备兼具溶液相转化法高分离精度和多孔基膜高强度的增强型中空纤维膜[31-32].其纺丝工艺流程[33]如图7所示，以多孔基膜为增强体制备增强型中空纤维膜纺丝过程包括以下4步：1)对中空纤维基膜表面预湿，在此过程中遴选合适预湿溶液对基膜进行预湿处理;2)将预湿处理后的中空纤维基膜经涂覆装置，将预先配制好的聚合物溶液均匀涂覆于中空纤维基膜外表面;3)涂覆后的中空纤维膜在牵引力作用下经空气浴进入凝固浴，在涂覆层固化的同时与基膜成为一体;4)成形后的中空纤维膜经浸泡、萃洗等后处理手段，去除膜中剩余的溶剂与添加剂，得到增强型中空纤维膜，其断面形貌结构如图8所示[4].所得膜由表面分离层和基膜支撑层组成。

增强型中空纤维膜制备的关键是获得高强度、大通量的多孔基膜，其制备方法主要包括熔融纺丝法和热致相分离法。基膜增强型中空纤维膜根据表面分离层与基膜聚合物成分可分为同质增强型中空纤维膜和异质增强型中空纤维膜。

刘建立等[34]将PVDF铸膜液均匀涂覆于热致相分离法制备的PVDF或聚丙烯增强体基膜表面，经NIPS法制得增强型PVDF液体分离膜，该液体分离膜同时兼具良好力学性能和较高的截留精度。Zhang等[4]利用同质增强法制备了一种同质增强型PVDF中空纤维膜，增强体和表面分离层分别由熔融纺丝法和溶液相转化法制得，所得同质增强型中空纤维膜断裂强度达10MPa,2层之间的界面结合性能较好，其结构如图9所示;之后借助拉伸法研究了同质增强型PVDF和异质增强型PAN中空纤维膜界面结合状态，发现同质增强型中空纤维膜界面结合状态明显优于异质增强型中空纤维膜[35].白倩倩等[36-37]借助溶解度参数法和超声波振荡法对同质增强型与异质增强型PVDF和PAN中空纤维膜界面结合性能进行研究，得出类似结论。Liu等[38]以TIPS法所得PVDF中空纤维膜为基膜，以聚醚砜(PES)为表面分离层聚合物，通过NIPS法制备异质增强型PES/PVDF复合中空纤维膜，所得膜拉伸强度达10MPa.

以双螺杆挤出纺丝-拉伸法所得聚氯乙烯(PVC)中空纤维多孔膜为基膜，以PVC为成膜聚合物配制铸膜液，借鉴化学纤维皮/芯复合纺丝技术，采用溶液相转化法在多孔基膜表面复合PVC表面分离层，制备兼具溶液相转化法高分离精度和双螺杆挤出纺丝-拉伸法优良力学性能的同质增强型高性能PVC中空纤维膜，当构筑表面分离层的铸膜液中PVC质量分数为10%时，所得同质增强型PVC中空纤维膜拉伸强度可达19MPa[33].之后通过对基膜表面进行预湿处理，进一步优化表面分离层与基膜之间界面结合状态，同时采用等速拉伸实验和对比分析的方法研究增强型中空纤维膜在拉伸形变过程中表面分离层和基膜的形貌、膜渗透性能和截留性能的变化[39],结果发现，同质增强型PVC中空纤维膜中表面分离层与基膜之间界面结合状态优于异质增强型PVDF中空纤维膜。

4结语

增强型中空纤维膜拥有溶液相转化法的高分离精度、优异抗污染性能，同时兼具增强体优异力学性能，已经在MBR系统中得到广泛应用。增强型中空纤维膜可看成由表面分离层和起支撑作用的增强层复合而成，此方法使各层功能优势互补一定程度上带动了膜材料的发展。连续纤维增强型中空纤维膜、编织管增强型中空纤维膜和基膜增强型中空纤维膜以不同方式增强了中空纤维膜的力学性能，但由于表面分离层与增强体制备方法不同，使增强体与表面分离层之间的界面在化学组成和结构上存在明显的梯度变化，中空纤维膜在长时间使用过程中在高压水流的压迫、冲击扰动以及频繁的反洗或化学清洗等刺激作用下，增强体和表面分离层两相的响应不同，易在两相界面处产生界面相分离而导致中空纤维膜物理损伤和膜分离系统失效，影响膜的使用寿命。同时，当受到外界拉、压作用时，增强体与表面分离层之间的形变速率及形变量的不同，致使两相之间发生一定程度的层间剪切作用，在外界拉、压作用尚未达到增强体拉伸强度极限时，两相界面之间易发生层间剪切破坏，影响膜分离系统的稳定性。如何通过工艺调整改善增强型中空纤维膜表面分离层与增强体之间界面结合性能，提高增强型中空纤维膜的综合性能，已成为增强型中空纤维膜需要解决的关键问题。

参考文献：

[1]HUYSKENSC,BRAUNSE,HOOFEV,etal.AnewmethodfortheevaluationofthereversibleandirreversiblefoulingpropensityofMBRmixedliquor[J].JournalofMembraneScience,202\_,323:185-192.

[2]PATSIOSSI,KARABELASAJ.Aninvestigationofthelong-termfiltrationperformanceofamembranebioreactor(MBR):theroleofspecificorganicfractions[J].JournalofMembraneScience,202\_,372:102-115.

[3]LEEEJ,KWONJS,PARKHS,etal.InfluenceofsodiumhypochloriteusedforchemicalenhancedbackwashingonbiophysicaltreatmentinMBR[J].Desalination,202\_,316:104-109.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！