



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103998118 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201280062275. 7

B01D 71/34(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 16

B01D 71/66(2006. 01)

(30) 优先权数据

D01D 5/24(2006. 01)

13/328761 2011. 12. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/065648 2012. 11. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/089971 EN 2013. 06. 20

(71) 申请人 BL 科技公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 S. K. 彼得森 P. L. 科特 白晋华

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 肖日松 谭祐祥

(51) Int. Cl.

B01D 69/08(2006. 01)

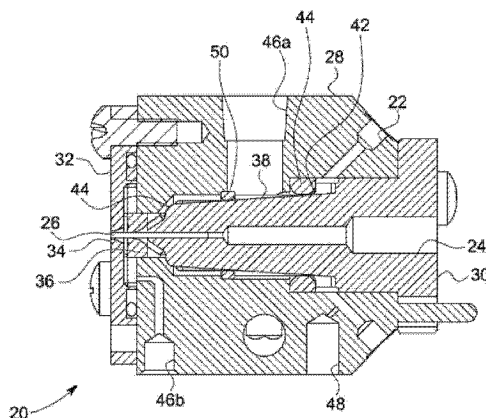
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

具有可相容增强物的中空纤维膜

(57) 摘要

本发明公开一种制造增强中空纤维膜的方法,该方法包括在拉动一个或多个纱丝或束丝穿过流延头的同时使膜涂料流过流延头。丝例如通过迫使纱或束围绕流延头中的弯曲部或者穿过流延头中的狭窄间隙而在流延头中分散开。丝适于粘合至膜涂料或膜壁。增强中空纤维膜包括由膜壁单独包绕并且粘合至该膜壁的多根丝。



1. 一种中空纤维膜,所述中空纤维膜包括:
 - a) 膜壁,所述膜壁由膜涂料形成;以及
 - b) 一个或多个束丝,所述一个或多个束丝嵌入在所述膜壁中;
其中所述丝至少部分地由适于粘合至所述膜涂料或所述膜壁的聚合物制成。
2. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物设置于所述丝的围绕芯的鞘中,并且所述芯由不同的聚合物制成。
3. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物能够溶解在用于所述膜涂料的溶剂中。
4. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物是同样存在于所述膜涂料中的聚合物。
5. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物是 PVDF。
6. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物是 PES。
7. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物具有低于用于形成所述膜壁的 TIPS 涂料的温度的熔化温度。
8. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述聚合物具有被处理成促进粘合的表面。
9. 根据权利要求5所述的膜,其特征在于,所述丝具有 PET 或共聚 PET 的芯。
10. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述膜壁包绕并且粘合至所述丝。
11. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,至少大部分所述丝从所述膜的至少1米长的节段的一端连续地延伸至另一端,并且所述丝大体彼此平行。
12. 根据权利要求1所述的膜,其特征在于,所述丝的圆柱形捆的直径大于所述膜壁的厚度。
13. 一种制造增强中空纤维膜的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a) 使膜涂料流过流延头;
 - b) 拉动一个或多个纱丝或束丝穿过所述流延头;以及
 - c) 迫使所述一个或多个纱或束围绕所述流延头中的至少一个弯曲部、或者穿过所述流延头中比所述丝的圆柱形捆更狭窄的至少一个间隙。
14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述丝包括第一聚合物的芯和第二聚合物的鞘。
15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述方法包括在步骤b)之前热定型所述丝的步骤。
16. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述步骤a)包括:在所述流延头的第一区域中提供涂料,在所述第一区域中,束在模具上游的槽中行进;以及在与所述模具连通的第二区域中提供涂料。
17. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述方法还包括向所述膜的腔提供孔流体的步骤。
18. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所述第二聚合物是也在涂料中提供的聚合物。
19. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述第一聚合物包括 PET。
20. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,所述丝的圆柱形捆所具有的直径大于

所述膜壁的厚度。

21. 一种增强中空纤维膜,所述增强中空纤维膜包括膜壁以及一个或多个束,每个束都包括由所述膜壁单独包绕并且粘合至所述膜壁的多根丝。

具有可相容增强物的中空纤维膜

技术领域

[0001] 本发明的技术领域是中空纤维膜,例如用于通过微滤或超滤来提供水处理的中空纤维膜。

背景技术

[0002] 中空纤维膜能够通过不同的方法由多种聚合物制成。一种方法涉及如例如美国专利 3,615,024、5,066,401 和 6,024,872 中所教导的非溶剂诱导的相分离 (NIPS)。另一种方法涉及如例如美国专利 4,702,836 和 7,247,238 中所教导的热诱导的相分离 (TIPS)。膜可以具有位于其内表面或其外表面上的分离层,并且例如可以用于微滤 (MF) 或超滤 (UF)。

[0003] 能够通过将膜涂料涂布在预成形的管状编带来增大中空纤维膜的强度。Mahendran 等人的美国专利 5,472,607 和 6,354,444 教导了通过有限渗透将膜涂布在编带的外侧上。Hayano 等人的美国专利 4,061,861、Lee 等人的美国专利 7,267,872 和 Shinada 等人的美国专利 7,306,105 还教导了编带支承的膜。根据 Mahendran 等人的教导制成的中空纤维膜已成功商业化。

[0004] 已提出的用于制造增强中空纤维膜的另一种方法涉及在流延中空纤维的同时将纤维嵌入到中空纤维的壁内。Murase 等人的美国公布 2002/0046970、Yoon 等人的国际公布 W003/097221 和 Koenhen 的美国专利 6,454,943 描述了将单丝或复丝纱纵向地嵌入到中空纤维的壁内的方法。这些方法中没有一个是已生产出可购得的膜。

[0005] 本发明人最近的国际公布 W02010/108285 和 W02010/148517 教导了在流延中空纤维的同时在中空纤维的壁内形成笼状增强结构。增强结构的丝可以例如通过热、紫外线或经由适于粘合方法的丝组分的溶剂粘合而在接触点处粘合在一起。

发明内容

[0006] 下文的介绍旨在向读者介绍详细描述以理解并且不限制或限定权利要求。

[0007] 在关于通过纵向纱增强的中空纤维膜的实验中,发明人观察到纱断裂穿过膜壁的故障模式。纱首先被封装在膜壁中,但是随着膜在空气冲刷期间摇摆,纱似乎会穿透膜壁。国际公布 W02010/108285 和 W02010/148517 中所描述的笼状结构通过增加螺旋缠绕或其它的倾斜丝而避免了该问题。本说明书将描述备选的增强膜及其制造方法。

[0008] 本说明书中所描述的一种中空纤维膜通过嵌入在流过流延头的膜涂料中的一个或多个复丝纱或束而得以增强。所述丝至少部分地由适于粘合至膜涂料或经固化的膜壁的聚合物制成。例如,聚合物能够溶于膜涂料中、可以在膜涂料中熔化、或者可以对其表面进行处理以促进粘合。纱丝或束丝例如通过被迫围绕弯曲部或穿过流延头中的狭窄间隙而分散开。涂料能够渗透纱或束,从而包绕并且粘合至单根丝。由于基本上所有的单根丝都粘结至膜壁,因此丝抵抗在膜壁内移动并且不在正常使用中从膜中切出。

[0009] 一种制造增强中空纤维膜的方法包括在拉动一个或多个纱丝或束丝穿过流延头的同时使膜涂料流过流延头。纱或束可以被强迫围绕流延头中的弯曲部或者穿过流延头中的

狭窄间隙。丝适于与膜涂料或固化膜壁粘合在一起。

[0010] 一种增强中空纤维膜包括一个或多个纱或束,每个纱或束都包括由膜壁单独包绕并且粘合至膜壁的多根丝。

附图说明

[0011] 图 1 是通过双组分丝增强的中空纤维膜的横截面的照片。

[0012] 图 2A 是涂布头的示意性横截面。

[0013] 图 2B 是图 2A 的涂布头的持针器和针的等距视图。

[0014] 图 3 是具有聚酯丝的中空纤维膜的横截面的照片。

[0015] 图 4 是在比图 1 中大的放大率下的通过双组分丝增强的中空纤维膜的横截面的一部分的照片。

具体实施方式

[0016] 参照图 1,中空纤维膜 10 具有膜壁 16。该膜 10 可以具有任何尺寸,但是膜 10 的结构特别用于制造壁相对于其它增强膜小并且薄的膜。例如,膜 10 的外径可以为大约 1.5mm 或更小,壁厚为大约 0.25mm 或更小。所示的膜 10 具有大约 0.9mm 的外径和大约 0.7mm 的内径。

[0017] 膜壁 16 具有嵌入在其中的丝 14 的一个或多个束 12。丝 14 是长连续纤维,使得至少大部分、或者大约 80% 或更多的丝 14 具有至少一米的长度。当膜 10 的至少一米长的节段被装入膜组件中时,至少大部分丝 14 沿节段的整个长度是连续的。优选地,所有或基本上所有的丝 14 沿节段的整个长度是连续的。

[0018] 图 1 中所示的特定的膜 10 具有一个束 12,但是可以存在多个束 12,例如两个到八个之间。词语“束”在复合材料工业中用于表示大体未加捻捆的连续人造丝,或者至少长节段的丝。然而,束 12 典型地具有每束 12 少于大约 200 根的丝 14,而复合材料工业中的束可能具有上千根丝。词语“束”还可以表示由连续人造丝制成的丝纱,或者至少长节段的丝(聚集在一起但是未充分加捻而未被分类为加捻纱)。也可以使用其它类型的纱或线,但它们不是优选的。

[0019] 尽管束 12 是能够从纺锤抽出并且被拉动穿过流延头的纺织品单元,但是丝 14 至多仅松散地交织在束 12 中。丝 14 可以如图 1 中所示彼此分散开,使得膜涂料能够在至少大部分的相邻的丝 14 的对之间流动。尽管丝 14 可能偶尔或随机地彼此交叉,但是丝 14 沿膜 10 的长度大体彼此平行。束 12 可以具有大体圆柱形的初始形状,并且具有大于壁 16 的厚度的直径,但是丝 14 分散到配合于壁 16 中的横截面中。

[0020] 丝 14 能够由聚合物纤维如聚乙烯、聚丙烯、聚酯、尼龙或 PVDF 制成。丝能够是双组分丝,所述双组分丝具有由适于粘合至形成膜的涂料的第一聚合物制成的第一部分(优选地为完整的外层或鞘)。粘合可以通过由涂料中的溶剂部分地溶解丝 14 的外层或其它部分。例如,增强丝 14 可以具有由能够溶解在用于膜涂料的溶剂中的聚合物制成的外层或其它部分。具体而言,外层或其它部分可以包括也存在于膜涂料中的聚合物。双组分丝 14 的第二部分(例如芯)由与第一聚合物相容的第二聚合物制成。第二聚合物可以被选择成相对于仅使用第一聚合物提供改进。例如,第二聚合物相对于第一聚合物可以更强、或成本更

低、或者更强且成本更低。任一种或第一聚合物或第二聚合物可以是被选择成提高被一起纺织到双组分丝 14 中的能力的共聚物。

[0021] 图 1 中所示的丝 14 是用下述纺织的双组分纤维，一个部分是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 并且另一个部分是聚偏二氟乙烯 (PVDF)。双组分丝 14 集成成 220 旦尼尔 (g/9000m) 的束 12。该束 12 由 36 根丝 14 制成，每一根丝 14 为大约 6 旦尼尔。每一根丝 14 都具有 PET 的芯和 PVDF 的鞘，该芯占横截面积的大约 70-90%。芯可以由熔化温度较低的共聚 PET 制成，以更密切地配合 PVDF 处理温度。PVDF 的鞘层为大约 1-2 微米厚。束也能够通过其它数量和重量的丝制成。

[0022] 基于聚偏二氟乙烯 (PVDF) 的膜涂料与上文段落中所描述的丝 14 相容并且可以用于使用 NIPS 方法形成膜壁 16。这种涂料可以通过将 PVDF 溶解到热 NMP 中并且增加少量非溶剂来制备。涂料可以具有 80-84 重量% NMP、14-16 重量% PVDF 和 2-4 重量% PVP k30。聚合物浓度和温度可以改变以调节涂料粘度。

[0023] 在图 1 的膜 10 中，丝 14 通过与膜壁 16 的材料化学相容的外部鞘层和更强的芯聚合物制成。例如，PET 是易于形成到丝 14 中并且具有适于增强或支承膜的机械特性的强力材料。相比而言，PVDF 是不易于形成到纱中的相对较弱的材料。然而，图 1 的芯和鞘双组分丝 14 二者良好地粘合至膜壁 16 并且为机械上牢固的。

[0024] 膜 10 的拉伸强度首先由丝 14 的芯的拉伸强度的总和来确定。例如，上文所描述的 220 旦尼尔束 12 具有大约 7N 的断裂强度，该断裂强度主要由 PET 芯来提供。具有 1.0mm 外径和 0.7mm 内径的 PVDF 膜也具有在膜 10 中提供的每束 12 大约 7N 的断裂强度。相比而言，未增强的相同尺寸的纤维在小于 2N 下断裂。

[0025] 在通过 TIPS 方法形成的膜中，丝的至少一部分可能具有允许其在受热膜涂料中至少部分地熔化的熔化温度。这些丝变为粘合至膜壁的熔化物。例如，双组分丝能够由 Eastman F61HC 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 均聚物 (熔点 260°C) 芯和 Dupont 3632 共聚 PET (熔点 160°C) 鞘来纺织。该双组分丝能够集成成束。芯可以占横截面积的 50% 至 80%。共聚 PET 鞘在被嵌入到 TIPS 方法的受热涂料中时部分熔化并且在纺织期间变为粘合至膜壁的熔化物。

[0026] 丝 (包括单聚合物丝) 的表面也可以在膜涂料围绕其流延之前被改性或处理，以促进粘合至膜涂料。这种处理可以包括例如等离子体或化学刻蚀。该处理被选择成适于纱和涂料的材料。

[0027] 丝 14 (包括双组分丝 14) 可以在嵌入到壁 16 中之前预收缩或被热处理。可以提供加热器 (例如使用热空气或受热引导件) 以在束 12 被承载至涂布头时对束 12 进行加热从而使丝 14 预收缩或对丝 14 进行处理。备选地，束 12 或单根丝 14 可以在丝 14 集成成束 12 之前或者束 12 卷绕在用于进给涂布头的线轴上之前的一个或多个单独步骤中预收缩或被热处理。

[0028] 加热区域可以包括直径 4cm × 长 60cm 的管状室，该管状室在顶部和底部处具有开口，因此加热区域的轴线能够与束 12 或丝 14 的行进方向对准。该管状室还具有与鼓风机和加热元件的侧连接。能够通过改变加热元件的电流消耗来控制空气温度。

[0029] 根据时间以及加热区域中的温度和丝 14 上的任何张力，丝 14 将收缩或热定型或者收缩且热定型。然而，丝 14 不应当被加热至可以开始彼此粘合的程度。例如，空气温度

可以处于大约 100 至 200 摄氏度之间。接触时间可以处于大约 0.1 至 5.0 秒之间。

[0030] 优选地,丝 14 通过被置于张力下以在将丝 14 暴露于比涂料的温度高且比膜 10 将在使用中遇到的任何温度高的温度下的同时延长丝 14 而热定型。随后允许丝 14 在仍然保持延长状态下的同时冷却至大约室温。这有助于避免在制造或使用膜 10 时丝 14 的部件之间的分离。

[0031] 为了在制造膜 10 的同时握持束 12,一个或多个线轴(每一个线轴都用束 12 卷绕)都被放置在纱架上,该纱架典型地定位于流延头的旁边或之上。纱架由固定的线轴保持器、引导件和拉伸装置构成,像传统的纺织设备中一样。束 12 通过分配模具,该分配模具具有围绕流延头的中心轴线的延伸部均匀分布的一系列对准小孔。

[0032] 图 2A 示出了流延头 20,该流延头 20 备选地被称为涂布头或喷丝头。流延头 20 可以由三个主要部分制成——主体 28、持针器 30 和按钮 32。按钮 32 附接到主体 28 的一侧并且具有模具 34(典型地为柱孔),该模具 34 形成流延头 20 的最终外部流延表面。持针器 30 保持针 26 并且被插入到主体 28 的相对侧中,使得针 26 进入模具 34。针 26 的端部典型地与模具 34 的端部齐平,但是其中的一个也可以相对于另一个移位。针 26 和模具 34 产生环形圈,膜涂料和束 12 通过该环形圈。针 26 和模具 34 结合孔流体和涂料的流率确定了所得膜 10 的内径和外径。

[0033] 针 26 被压入持针器 30 的中心孔 24 中。针 26 和中心孔 24 与流延头 20 的中心或纵向轴线对准并且在形成时提供用于将孔流体注入膜 10 中的管道。针 26 和持针器 30 的外径还提供用于涂料和束 12 通过涂布头 20 时沿其流动的内表面。

[0034] 参照图 2A 和图 2B,持针器 30 具有用于将行进穿过流延头 20 的每一个束 12 的槽 38。主体 28 具有一个或多个束进口 22,每一个束进口 22 都与槽 38 相对应,以用于接收期望数量的束 12 并且将其传输至槽 38。典型地,仅一个束 12 通过每一个束进口 22 并且进入相应的槽 38 中,但是两个或更多个束 12 可以通过一个束进口 22 和槽 38 结合。此外,能够使用具有多个束进口 22 的流延头 20 而不提供穿过每一个可获得的束进口 22 的束 12。

[0035] 束进口 22 优选地被设定成相对于流延头 22 的中心轴线成一角度(例如 30 度或更大)。在从束进口 22 移动至槽 38 时,束 12 必须围绕设置于主体 28 上、或者设置于可选的嵌入主体 28 中的第一小孔 44 上的拐角 42 弯曲。槽 38 优选地还被壁架 40 阻断,该壁架 40 迫使束 12 在行进穿过流延头 20 时再次弯曲。束 12 在进入模具 34、或者可选的单独的第三小孔 36 时再次弯曲。拐角 42 的上游边缘、壁架 40、和模具 34 或第三小孔 36(任一表面或者在束 12 弯曲时承受其的表面)优选地具有 1mm 或更大的半径并且被机器加工成细磨光。拐角 42、壁架 40、模具 34 或第三小孔 36 中的一个或多个使丝 14 分散,使得束 12 相对于其初始圆形横截面(如图 1 中所示)变得更宽且更薄。可以备选地通过在拐角 42 中的一个或多个与槽 38 的底部之间、可选的第二小孔 50 与槽 38 的底部之间、以及模具 34 或第三小孔 36 与针 26 之间具有狭窄间隙来提供或增强丝 14 的分散。

[0036] 主体 28 还包括涂料注入端口 46 和排出部 48。一组一个或多个第一端口 46a 允许涂料被注入槽 38 中。涂料穿过第一端口 46a 的流率优选地足以保持槽 38 充满涂料,使得丝 14 在接触针 26 之前被涂料润湿。如果通过第一端口 46a 提供不充足的涂料,则丝 14 将倾向于落入膜 10 的腔中并且膜 10 将具有缺陷。进入穿过第一端口 46a 的一些涂料将被迫逆流而围绕拐角 42。该涂料通过与束进口 22 中的每一个束进口 22 连通的排出部 48 被

排出。额外的第二端口 46b 允许涂料进入模具 34 与针 26 之间的间隙中。该额外的涂料完成了形成膜壁 16 需要的涂料的所需总流量。涂料能够从用氮加压的容器、或者使用容积式泵被注入端口 46 中。涂料可以被设置在处于大约 15 至 200 摄氏度的温度下和处于大约 20 至 400kPa 的压力下。

[0037] 具有夹带丝 14 的膜涂料的管状流离开涂布头 20 并且落入凝固浴中。该凝固浴典型地是如已知的用于膜凝固的在底部和顶部装配有辊的罐。位于顶部辊之后的拾取卷绕器具有 1 至 30m/min 之间的可调节速度以及横向引导件以用凝固膜均匀地缠绕线轴。

[0038] 参照图 4, 在扫描电子显微镜 (SEM) 照片下检查膜 10 显示基于 PVDF 的膜壁 16 良好地粘结至复丝束 12 内的单根丝 14。在图 4 中能够看到, 涂料渗透于丝 14 之间并且紧密地粘合至丝 14 的表面。有迹象表明 PVDF 与 PET 层之间的双组分纤维内存在一些分层。这是由切割样本造成的。

[0039] 相比之下, 图 3 显示膜涂料还能够使用流延头 20 制造成渗透在 PET 丝的 133 旦尼尔束的丝之间。然而, 在该情况下, 涂料不粘合至丝。相反, 涂料在固化时收缩离开丝, 从而使丝在弯曲时在膜内自由移动。

[0040] 通过使用与膜涂料相容的鞘材料使得膜壁 16 粘结至丝 14, 并且通过将丝 14 分布在涂布头 20 中使得丝 14 充分分散开以允许膜涂料渗透在基本上所有的丝之间, 制造出能够承受常规使用的弯曲运动的强韧的增强中空纤维膜 10。所获得的是更耐久和抗裂的膜过滤装置。

[0041] 丝 14 基本不增加膜的成本。相反, 相比为了改进强度而会具有较厚的壁部段的无支撑膜, 壁较薄但是增强的膜能够产生按表面区域基础计成本较低的组件。

[0042] 可以使用与选定的膜涂料相容的单组分丝。然而, 这种丝与使用 PET 或另一种强力纺织聚合物作为芯材料的双组分纱相比, 成本很可能更高或更弱或者成本更高且更弱。具体而言, PVDF 和聚醚砜 (PES) 是优选的膜材料但是不会制成良好的增强纱, 原因是 PVDF 和聚醚砜 (PES) 比 PET 更弱并且成本显著更高。

[0043] 例子

[0044] 图 1 中所示的膜 10 使用主要为 PVDF/NMP 混合物的涂料制成, 所述涂料以 28cc/min 的速率被供给至模具 34 与针 26 之间的间隙中, 并且以 3cc/min 被供给至槽 38 中。流延头 20 是如图 2A 和图 2B 所示的并且被加热至 60 摄氏度。采用具有鞘 / 芯类型的双组分丝 14 的一个束 12。丝 14 的组分是 70 重量%的 PET 芯 (Eastman F61HC) 和 30 重量%的 PVDF 鞘 (Solef1006)。束 12 包括均为 6 旦尼尔重量的 36 根未加捻丝 14。线速度为 15m/min (50fpm), 气隙为 110mm 并且凝固浴为 45 摄氏度的水。

[0045] 本书面描述使用例子公开本发明并且还使得本领域任何技术人员都能够实施本发明。本发明的范围由权利要求限定, 并且可以包括本领域技术人员能够想到的其它例子。

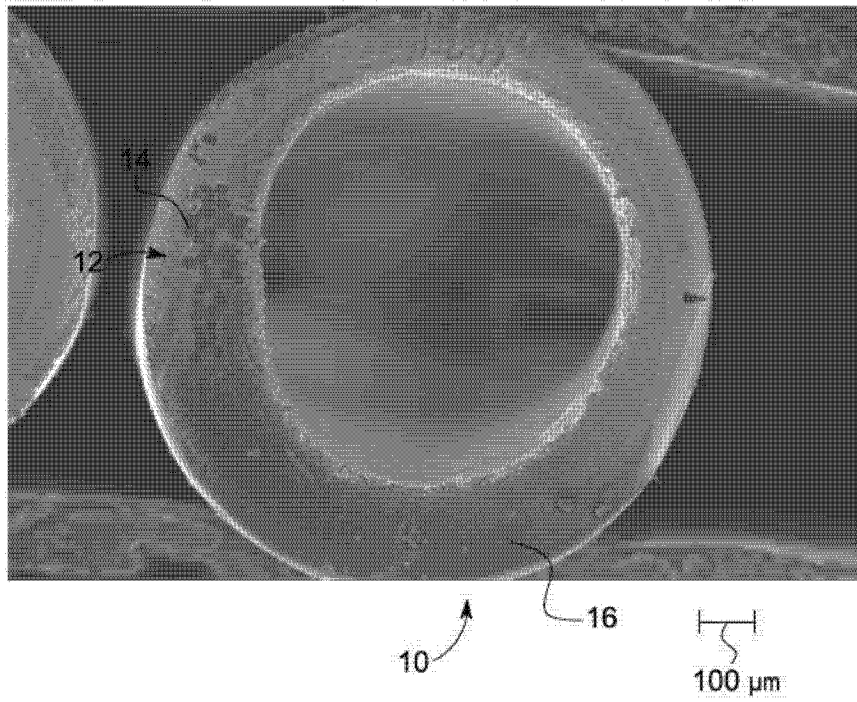


图 1

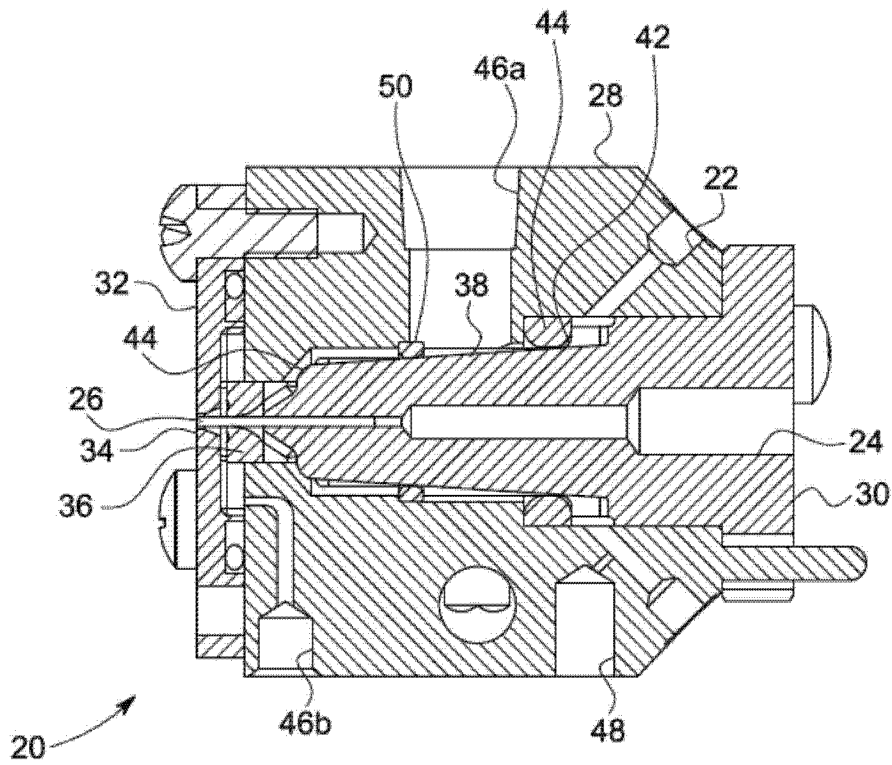


图 2A

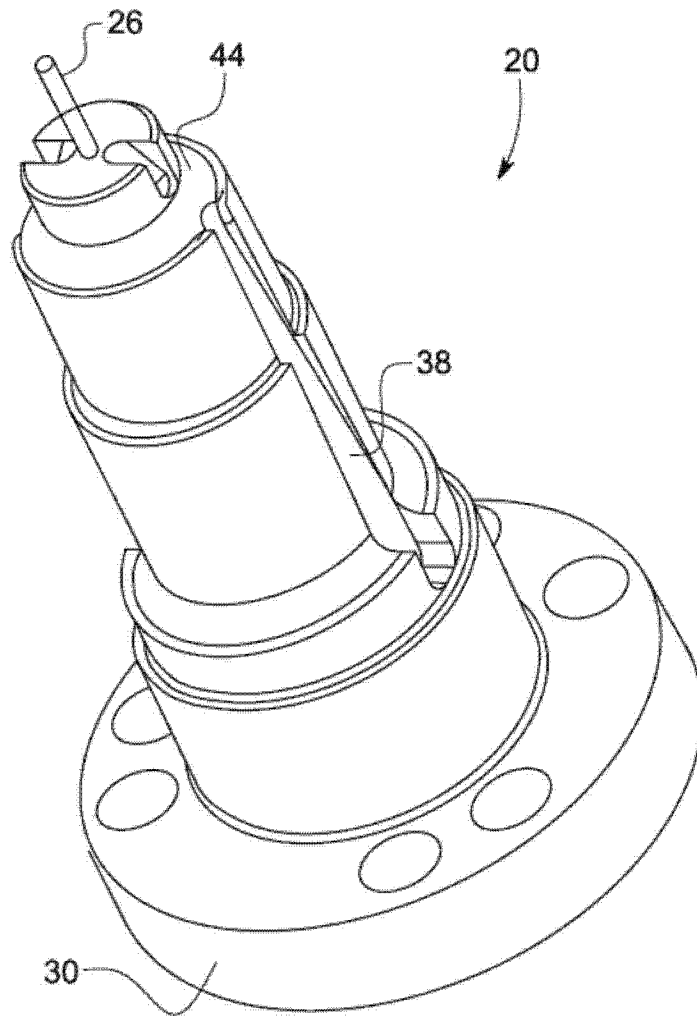


图 2B

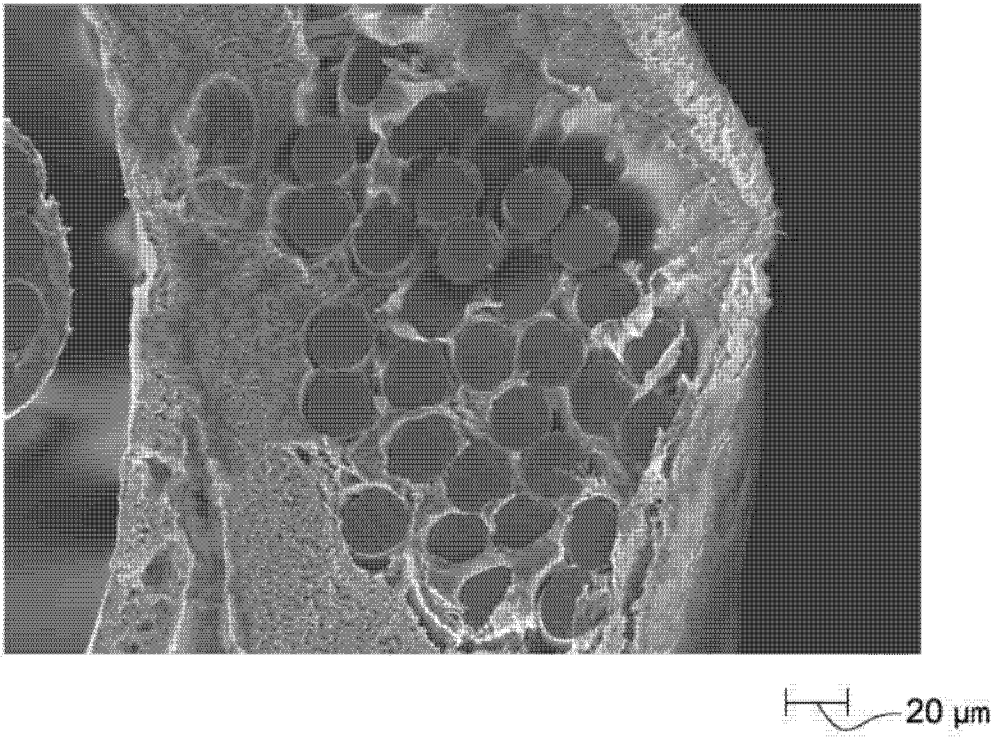


图 3

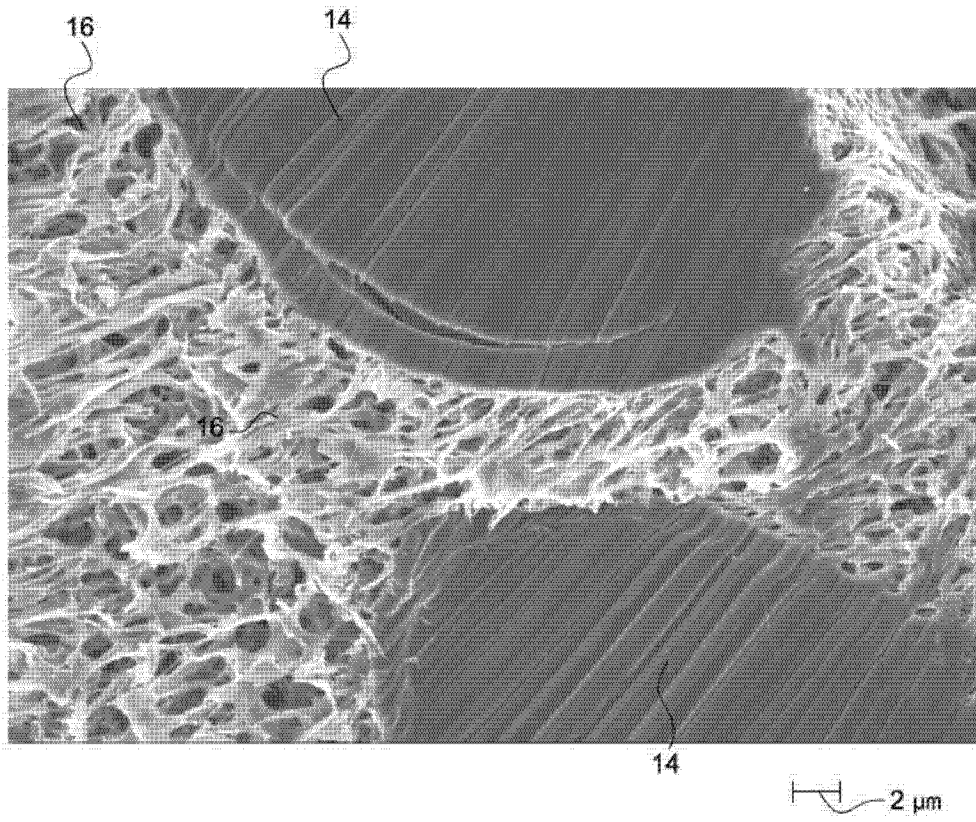


图 4