



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0644

熔纺-选择性溶胀制备嵌段共聚物多通道中空纤维膜

钟丁磊, 黄铎, 应翔, 邱守添, 汪勇

(南京工业大学化工学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 嵌段共聚物的熔纺-选择性溶胀是一种制备中空纤维膜的清洁生产工艺。本文提出构建多通道构型来提升嵌段共聚物中空纤维膜的性能, 通过熔纺-拉伸-选择性溶胀, 制备了具有3通道和7通道的聚砜/聚乙二醇嵌段共聚物中空纤维膜, 研究了通道数、溶胀条件和拉伸行为对中空纤维膜微观结构、渗透性、截留率和耐压性的影响。由于壁厚的相互支撑作用, 多通道中空纤维膜的渗透性和耐压性能都比单通道中空纤维膜有所提高, 且可通过拉伸和溶胀条件实现膜性能在较大范围内的高效调控。在适当的通道数和拉伸比下, 拉伸后的三通道中空纤维膜的通量比单通道中空纤维膜高20倍。此工作对使用清洁方法制备高性能的中空纤维膜具有重要意义。

关键词: 超滤; 中空纤维膜; 嵌段共聚物; 多通道; 选择性溶胀

中图分类号: TQ 028.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2024) 01-0269-10

Preparation of multi-bore hollow-fiber membranes by selective swelling of melt-spun block copolymers

ZHONG Dinglei, HUANG Duo, YING Xiang, QIU Shoutian, WANG Yong

(College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: Selective swelling of melt-spun block copolymers has been demonstrated to be a clean process in the manufacture of hollow-fiber membranes (HFMs). However, the performances of as-prepared HFMs remain to be improved. In this work, the multi-bore configuration in HFMs to improve their performances was constructed. The spin 3-bore and 7-bore hollow-fibers using polysulfone-*block*-poly(ethylene glycol) (PSF-*b*-PEG) were melted, followed by the axial stretching and selective swelling. The influence of the bore numbers, swelling conditions and the stretching percentage on the morphology, permeance, rejection and pressure resistance of as-prepared MHFMs was investigated. Thanks to the mutual support of the wall thickness, the permeability and pressure resistance of the MHFMs were better than those of the single-bore HFMs. Besides, the membrane properties could be effectively controlled in a wide range by adjusting the stretching percentage and swelling conditions. It was found that the permeance of 3HFMs prepared in stretching conditions could reach 20 times higher than that of stretched single-bore HFMs with similar rejection performance. This work was expected to greatly improve the clean preparation of high-performance block copolymer hollow-fiber membranes.

Keywords: ultrafiltration; hollow-fiber membrane; block copolymer; multi-bore; selective swelling

收稿日期: 2023-04-19; 修改稿日期: 2023-05-17。

基金项目: 江苏省重点研发计划 (BE2021714); 国家杰出青年科学基金 (21825803)。

第一作者: 钟丁磊 (1994—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为膜材料与膜过程。E-mail: zdl330482@163.com。

通信作者: 汪勇, 博士, 教授, 研究方向为膜材料与膜过程。E-mail: yongwang@njtech.edu.cn。邱守添, 博士, 研究方向为膜材料与膜过程。

E-mail: qiust@njtech.edu.cn。

引用本文: 钟丁磊, 黄铎, 应翔, 等. 熔纺-选择性溶胀制备嵌段共聚物多通道中空纤维膜[J]. 化工进展, 2024, 43(1): 269-278.

Citation: ZHONG Dinglei, HUANG Duo, YING Xiang, et al. Preparation of multi-bore hollow-fiber membranes by selective swelling of melt-spun block copolymers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(1): 269-278.

中空纤维膜 (hollow fiber membranes, HFMs) 因其装载密度高、柔韧性好等优点, 已广泛应用于水处理、生物技术、气体分离等领域^[1-3]。其中, 多通道中空纤维膜 (multi-bore hollow fiber membranes, MHFMs) 由于具有更大的体积与表面积比、更高的分离效率而受到越来越多的关注^[4-5]。MHFMs是将多个通道集合于单一纤维中, 其通道间壁是由多个通道内流体共享的有效渗透通道, 因此MHFMs的渗透率高于单通道HFMs^[6-7]。由于MHFMs具有更大的横截面面积和膜壁之间的相互支撑, 从而表现出更好的力学性能和耐压性能^[8-11]。此外, 相较于传统的单通道HFMs装置, MHFMs系统的机械稳定性更高, 整体能耗也降低了75%^[10-12]。更为重要的是, 除了常规的圆形通道截面的MHFMs, 研究者还开发了包括三角形^[13-14]、长方形^[15-16]、螺旋形^[17]在内的异形MHFMs以提升膜的性能、机械强度和抗污染性能。因此, MHFMs是一种综合性能更优的膜结构形式, 更适宜于实际工业生产。

然而, 目前高分子类MHFMs的制备多采用非溶剂诱导相分离 (NIPS) 法, 在制备过程中产生大量废水^[18], 且NIPS中使用的溶剂 (如 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺等) 通常是有毒的, 易引起环境危害并对生产操作人员带来系统性损伤^[19]。此外, 制膜过程中仍需加入包括高分子或小分子类添加剂以提高膜的抗污染性。因此, 开发简单、高效的制膜方法, 发展更加绿色环保的制造工艺是“碳达峰、碳中和”时代大背景下MHFMs的重要研究方向^[20-21]。

选择性溶胀是近年来发展的一种绿色制膜方法, 其利用嵌段共聚物 (block copolymers, BCPs) 中两嵌段与溶胀剂相互作用的不同, 使致密膜发生强烈溶胀而形成孔道, 最终赋予膜三维贯穿的孔道和功能性表面^[22-24]。最近, 通过对BCPs的熔融纺丝和选择性溶胀制备了单通道HFMs, 在此过程中, 除了可重复使用的溶胀剂外, 不涉及任何有机溶剂^[25]。然而, 由于其内部结构对称、壁厚大, 其性能仍有待提高。轴向拉伸虽然可以一定程度减小其有效传质壁厚、提升其性能, 但是由于单通道HFMs的管壁既作为传质层、又作为支撑层, 过度的拉伸会导致力学性能下降^[26]。因此, 迫切需要制备具有较短有效传递路径和良好力学性能的HFMs。

考虑到MHFMs和选择性溶胀的优点, 本文通过熔融纺丝和选择性溶胀制备聚砜/聚乙二醇

(PSF-*b*-PEG) 的MHFMs, 以期能以清洁工艺制备性能更优异的中空纤维膜。首先通过熔融纺丝和单轴拉伸制备致密的PSF-*b*-PEG多通道中空纤维, 再选择性溶胀得到MHFMs; 系统研究了溶胀条件和轴向拉伸对MHFMs结构和性能的影响, 并对比了其单通道HFMs的性能优越性。结果显示, 同单通道HFMs相比, 制备的MHFMs具有更为突出的渗透性和耐压性, 且HFMs的性能可通过溶胀条件实现在较大范围内的调控。因此, 本工作促进了MHFMs的清洁制备, 有望促进嵌段共聚物中空纤维膜的规模化生产和应用

1 材料和方法

1.1 材料

聚砜/聚乙二醇嵌段共聚物 (PSF-*b*-PEG, 多分散系数PDI为2.0), 南京邦鼎生物科技有限公司, 其中聚乙二醇 (PEG) 嵌段的分子量和质量分数分别为20kDa和21%^[25]; 丙酮 (>99.5%), 国药化学试剂有限公司; 正丙醇 (>99.0%), 阿拉丁化学试剂有限公司; 二氧化硅 (SiO₂) 纳米颗粒悬浮液 (SiO₂ 颗粒的直径约为22.7nm, 悬浮液颗粒的质量分数为45%), 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司。上述材料或试剂使用前均未进行任何处理。实验用水为自制的去离子水, 电导率为8~20μS/cm。微型双螺杆挤出机, WLG10G。HFM-200则是经过HF-200选择性溶胀制备的单通道中空纤维膜, 其内径约为510μm, 外径约为1mm, 壁厚为257μm^[25]。

1.2 熔纺制备多通道中空纤维

使用微型双螺杆挤出机挤出致密的PSF-*b*-PEG多通道中空纤维 (multi-bore hollow fibers, MHFs), 多通道中空纤维喷丝头的尺寸分别为 $(D/d_1) \times (n/d_2) = (2.5\text{mm}/0.6\text{mm}) \times (3/0.4\text{mm})$ 和 $(3.0\text{mm}/0.6\text{mm}) \times (7/0.4\text{mm})$, 其中 D 为喷丝头的外径, d_1 、 d_2 和 n 分别代表内通道的外径、内径和通道数。双螺杆挤出机包含上、下两个腔体, 其温度分别设置为170℃和180℃。纺丝过程中, 使用氮气作为保护气氛。熔纺得到的三通道和七通道中空纤维分别命名为3HF_s和7HF_s。

为了进一步降低膜的壁厚, 在自然冷却过程中通过恒力作用对初生MHFs进行轴向拉伸。通过调节拉伸力的大小 (0~0.9N) 实现出丝速率 (37.2~93.0mm/min) 的调控, 从而得到具有不同拉伸比的MHFs。初生中空纤维的拉伸比 (%) 通过式(1)计算得到。

$$\text{拉伸比} = \left(\frac{v_s}{v_0} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, v_s 表示MHFs的拉伸速率, mm/min; v_0 表示初生MHFs本身的出丝速率, mm/min。

在本工作中, v_0 恒定为25.0mm/min。根据拉伸比的不同, 将制备得到的多通道中空纤维分别标记为3HF-0%、3HF-49%、3HF-66%、3HF-85%、3HF-117%和3HF-272%, 而未拉伸的七通道中空纤维则命名为7HF-0%。

1.3 选择性溶胀制备多通道中空纤维膜

在选择性溶胀成孔前, 先将MHFs置于120°C真空干燥箱中处理1h。干燥后的样品置于65°C的溶胀剂(80%质量分数的正丙醇+20%质量分数的丙酮)中溶胀特定时间, 随即进行后处理。最后, 在40°C环境下干燥至恒重即得到MHFMs, 并分别命名为3HFMs-0%、3HFMs-49%、3HFMs-66%、3HFMs-85%、3HFMs-117%、3HFMs-272%和7HFMs-0%。

1.4 测试与表征

通过场发射扫描电镜(Hitachi S4800, SEM)观察MHFMs的表面和截面形貌, 测试时的加速电压为5kV, 加速电流为10 μ A。样品的截面通过将中空纤维和MHFMs在液氮中快速冷却并脆断制备。测试前, 使用喷金仪对样品进行喷金处理, 电流为15mA, 处理时间为15s。使用Nano Measure软件对SEM截面数据进行分析, 得到MHFMs截面尺寸和通道间的距离。

1.5 分离性能测试

使用实验室自制的死端过滤装置测试MHFMs的纯水渗透性(PWP)和对SiO₂的截留率。在测试前, 预先将MHFMs用热熔胶封装于聚氨酯软管(8mm \times 12mm)中制成组件。测试时, 先在2bar(1bar=10⁵Pa)压力下预压10min以获得稳定的渗透性, 随后在1bar压力下测试5min, 并通过式(2)计算得到MHFMs的纯水渗透性[L/(m²·h·bar)]。

$$\text{纯水渗透性} = \frac{V}{\pi \times n \times d \times l \times t \times \Delta P} \quad (2)$$

式中, V 为测试过程中透过膜的水的总体积, L; n 为通道数; d 为MHFMs的内腔直径, m; l 为MHFMs的有效测试长度, m; t 为测试持续时间, h; ΔP 为操作压力, bar。

将SiO₂纳米颗粒作为截留物质用于表征MHFMs的分离性能。向5mL SiO₂纳米颗粒悬浮液中加入95mL去离子水得到测试用的SiO₂溶液。测试压力为2bar, SiO₂溶液的浓度通过电感耦合等离

子体发射光谱仪(Optima 7000DV, PerkinElmer, ICP)进行测定。MHFMs对于SiO₂的截留率(R , %)通过式(3)计算得到。

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (3)$$

式中, C_p 和 C_f 分别为渗透液和原液中的SiO₂浓度, mg/L。

1.6 耐压性能测试

使用不同压力下纯水通量的变化趋势评价MHFMs的耐压性能。在测试过程中, 测试压力从初始的0.5bar逐步上升至5.5bar, 调节步长为0.5bar。在每个测试压力下, 分别测试5min, 记录在测试过程中透过中空纤维膜的去离子水体积, 并计算得到中空纤维膜在不同压力下的通量。纯水通量[Flux, L/(m²·h)]通过式(4)计算得到。

$$\text{Flux} = \frac{V}{\pi \times n \times d \times l \times t} \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 通道数对于HFMs性能的影响

3HFMs和7HFMs是在工业上应用最广泛的MHFMs, 因此将其作为代表研究通道数对HFMs溶胀行为和性能的影响。从图1中可以看出, 3HF-0%和7HF-0%均表面光滑, 无结构缺陷, 且从图1(c)、(d)中可以看出其内部通道分布均匀, 这表明所选择的熔纺条件较为适宜。3HF-0%和7HF-0%的外径分别为2.5mm和3.0mm, 最小壁厚分别为285 μ m和278 μ m, 二者的整体尺寸相近。由于通道数更少, 3HF-0%的通道间壁厚为398 μ m, 明显高于7HF-0%的261 μ m。7HF-0%的中心通道的传质路径最长, 为1100 μ m, 但各通道间壁厚相似, 均为262 μ m。

为选择合适的多通道结构进行后续研究, 将3HF-0%、7HF-0%以及对照组HF-200置于65°C的溶胀剂中处理1h以形成贯穿孔道。在选择性溶胀过程中, 由于BCPs中两个相异的嵌段与溶胀剂的相互作用差异明显, 其中分散相由于与溶胀剂的强相互作用而发生强烈膨胀, 进而带动主体相运动; 将膜从溶胀剂中取出后, 主体相膨胀的体积难以恢复, 膨胀的分散相坍塌, 进而形成三维连通的孔道; 溶胀后, 分散相链段附着在孔道和膜的表面, 赋予膜表面永久亲水特性^[27]。溶胀后, 3HFMs-0%和7HFMs-0%在溶胀后均呈现典型的双连续孔道结构, 且外表面和截面的孔道尺寸较为相近, 如图2(a)、(c)和图2(d)、(f)所示。从图2(b)、(e)中可以看出, 溶胀后

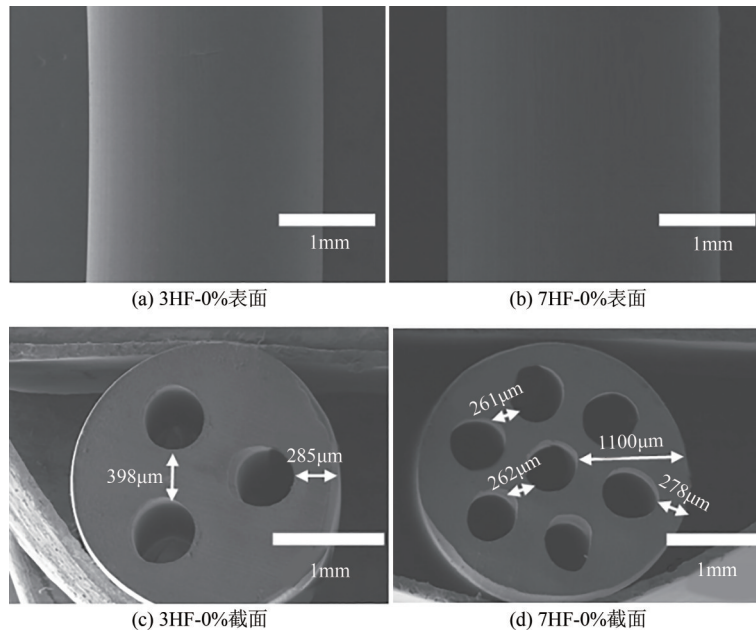


图1 3HF-0%和7HF-0%的SEM图

MHFM_s 内腔尺寸无明显变化、通道仍能够保持均匀分布，但内部孔道因受挤压而略微变形为椭圆状。究其原因，单通道HFM_s在溶胀过程中，BCPs的体积膨胀方向是向外的，因此溶胀后内腔仍为规整的圆形结构^[25]；而MHFM_s属于多通道的集合结构，BCPs的体积膨胀以各通道为中心向外进行的，使得外围通道在溶胀过程中受到不均匀的应力作用，最终导致椭圆孔的产生。由于中空纤维膜内部产生了大量的孔道结构，故其外径和壁厚均增大，3HFM-0%和7HFM-0%的外径分别从2.5mm和3.0mm增加至3.7mm和4.1mm，仍相差不大。同时，3HFM-0%和7HFM-0%的最小壁厚和通道间壁厚都发生了明显增加，尤其是后者的通道间壁厚从

261μm大幅度增加至513μm，与前者的通道间壁厚十分接近。7HFM-0%中心通道的传质路径和相邻通道间的壁厚进一步增大，分别从1100μm和262μm增大到1829μm和446μm。

在渗透性和分离性能测试中，两种MHFM_s的渗透性与单通道中空纤维膜相比都有大幅增加，而单通道和多通道中空纤维膜对SiO₂的截留率都能保持在95%以上（图3）。值得注意的是，MHFM_s的渗透性与通道数并无正相关关系。3HFM-0%具有较高的渗透性[213L/(m²·h·bar)]，是HFM-200渗透性的5倍，是7HFM-0%渗透性的2倍。分析得出MHFM_s渗透性的提升主要由两方面的共同作用所带来：一是MHFM_s共用壁厚的特性；二是由于曲

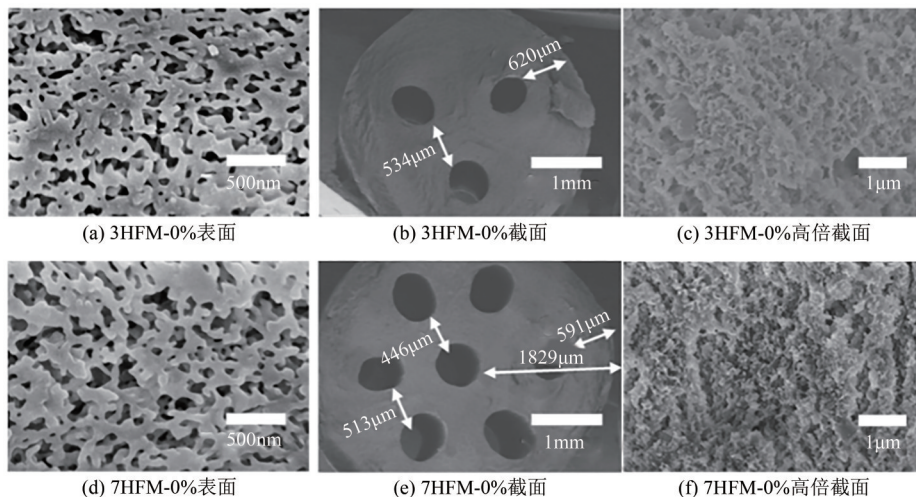


图2 65°C溶胀1h后3HF-0%和7HF-0%的SEM图

率效应的降低，溶胀产生的孔道尺寸进一步增加^[25]。由于7HFM-0%中不仅有外侧的6个通道，还有中心通道，且中心通道的流量大于周围通道的^[4]。虽然7HFM-0%的最小壁厚和通道间壁厚与3HFM-0%相似，但是其中心通道的传质路径最长，因此7HFM-0%渗透性的提升幅度小于3HFM-0%。基于上述结果，选择3HFMs进行后续研究。

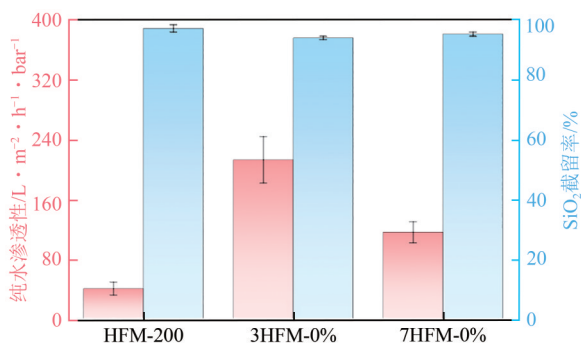


图3 不同通道数MHFMs的纯水渗透性和对 SiO_2 的截留率

2.2 溶胀条件对3HFMs性能的影响

溶胀条件（包括溶胀温度、溶胀时间和溶胀剂种类）会对HFMs的孔道结构和孔隙率有较大影响，从而影响MHFMs的性能^[22-23]。溶胀温度不仅会影响BCPs中两嵌段与溶胀剂之间的相互作用，也会影响主体相和分散相链段的运动性。3HFM-

0%在不同温度下溶胀1h的表面和截面形貌如图4所示，经过溶胀之后，3HFM-0%从致密结构转变为多孔结构，且多孔结构能够贯穿整个膜层。当溶胀温度为 $50^\circ C$ 时，外表面产生了明显的孔道结构，但是孔隙率较低，大部分区域未发生开孔。这主要是因为，虽然 $50^\circ C$ 时PEG链段具有很好的流动性，但PSF链段的活动性仍较差，从而限制了PEG链段的溶胀，造成了较低的孔隙率^[28]。随溶胀温度的增加，PSF-*b*-PEG和溶胀剂之间的相互作用逐渐增强，PSF链段的流动性也随之增强。因此，当溶胀温度从 $50^\circ C$ 上升至 $65^\circ C$ 时，3HFM-0%外表面的孔隙率得到大幅度增加[图4(a)~(d)]。然而，在更高温度（ $70^\circ C$ ）溶胀时，由于溶胀效应过强，膜表面和内部均有大孔出现[图4(e)、(j)]；此外，具有较高流动性的PEG链段在溶胀时迁移量更大，最终在中空纤维膜外表面发生明显富集，一定程度造成表面孔隙率的下降。此外，在不同温度下溶胀后，3HFM-0%的截面均为典型的双连续结构，且截面孔隙率明显高于外表面孔隙率[图4(f)~(j)]。

图5是溶胀温度对3HFM-0%渗透性和对 SiO_2 的截留率的影响规律。随溶胀温度从 $50^\circ C$ 增加至 $70^\circ C$ ，其孔径逐渐增加，因此3HFM-0%的渗透性得到极大提升，从初始的 $10 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 大幅度上升至 $336 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 。此外，当溶胀温度低于 $65^\circ C$

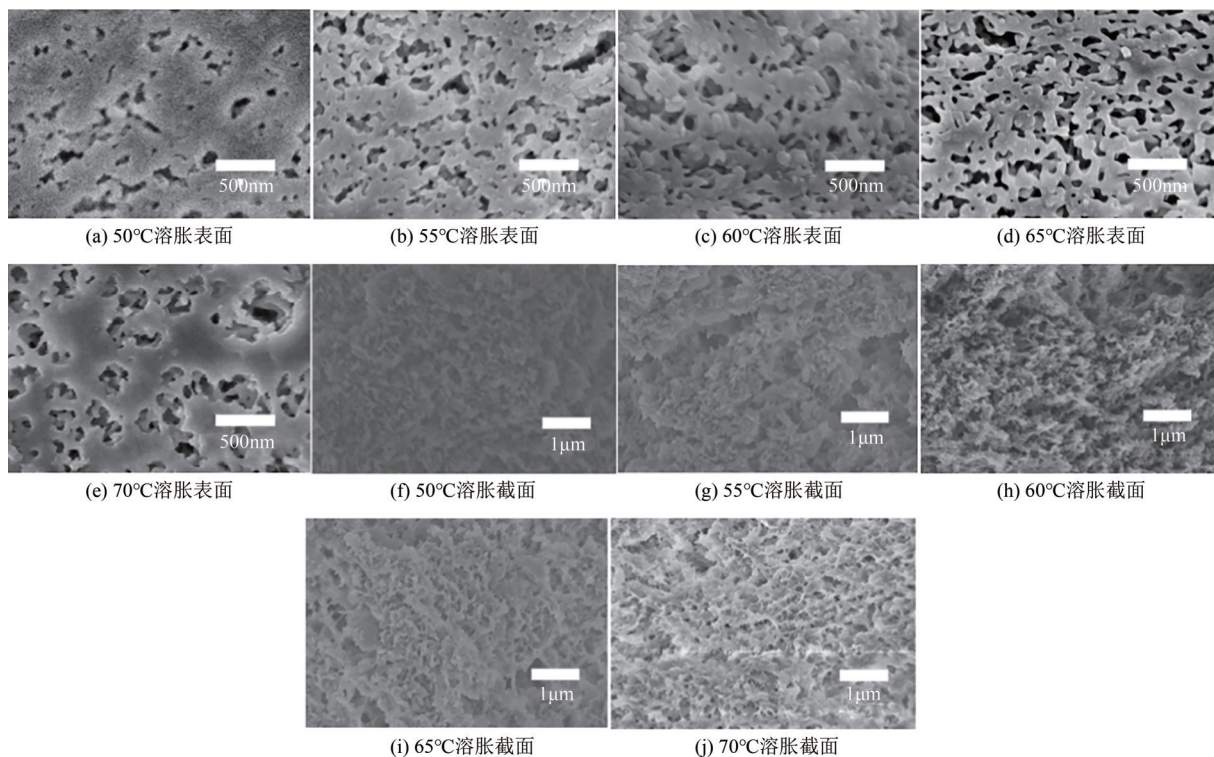


图4 3HFM-0%在不同温度溶胀1h后的外表面和截面SEM图

时, 对应的 SiO_2 截留率稳定在95%左右。进一步升高温度至70℃时, SiO_2 截留率下降至90%左右, 这主要由70℃溶胀后膜的孔径明显增大造成的。值得注意的是, 虽然图4中的表观孔径大于 SiO_2 的颗粒尺寸, 但是所有溶胀后的膜对于 SiO_2 的截留率都高于90%。这主要是由于附着于孔壁之上的PEG链段在分离过程中受到水的浸润而发生舒展, 进而导致测试时实际孔径的减小^[23, 29]。综合考虑渗透性和截留率, 65℃为最佳溶胀温度。

溶胀时间的长短可以决定BCPs吸收溶胀剂的量, 进而影响PEG链段的溶胀程度^[30]。固定溶胀温度为65℃, 考察了不同溶胀时间对3HFM-0%孔隙

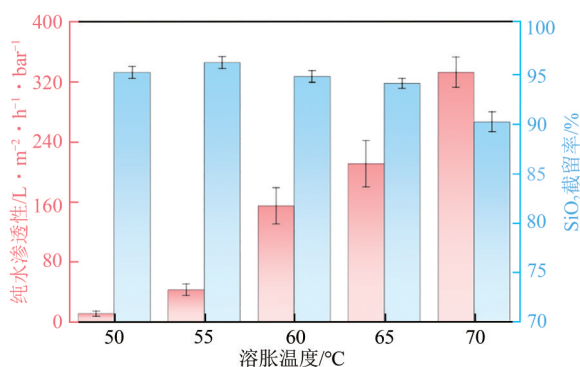


图5 3HFM-0%在不同温度溶胀1h后的纯水渗透性和对 SiO_2 的截留率

结构及分离性能的影响, 结果如图6与图7所示。当溶胀时间低于10min时, 样品外表面基本为致密结构, 只有少量孔隙存在, 并未形成贯穿孔道[图6(a)], 相应的中空纤维膜渗透性基本为0, 截留率高达100%[图7(a)]。当溶胀时间为30min时, 溶胀时间仍相对较短, 膜的孔隙率仍较低, 且样品在溶胀过程中已经产生了部分贯穿的结构[图6(b)、(g)], 因此渗透性在该阶段缓慢增加至 $35\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。随着溶胀时间从30min延长至60min, 样品外表面的孔隙率以及孔道孔径发生明显增加[图6(c)、(d)], 从而引起渗透性的快速增加。当溶胀时间超过60min后, 3HFM-0%渗透性虽然仍保持增长趋势, 但是增速明显减缓; 直至溶胀120min后, 渗透性在该阶段缓慢增加至 $282\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, 截留率逐渐降低至93.6%, 表明溶胀过程逐渐达到溶胀平衡^[30]。与过高的溶胀温度相同, 过长的溶胀时间(120min)同样会导致PEG链段在外表面大量富集, 从而产生部分大孔和致密区域[图6(e)], 这也是截留率下降的原因。

从截面的放大图看, 在整个溶胀过程中其整体结构基本一致。然而, 由于随着溶胀时间增加, 纤维从致密结构转化为多孔结构, 纤维的体积发生了明显增加^[31], 即外径尺寸发生了变化[图7(b)]。截面形貌的这种所谓“一致性”, 实际上反映了孔隙

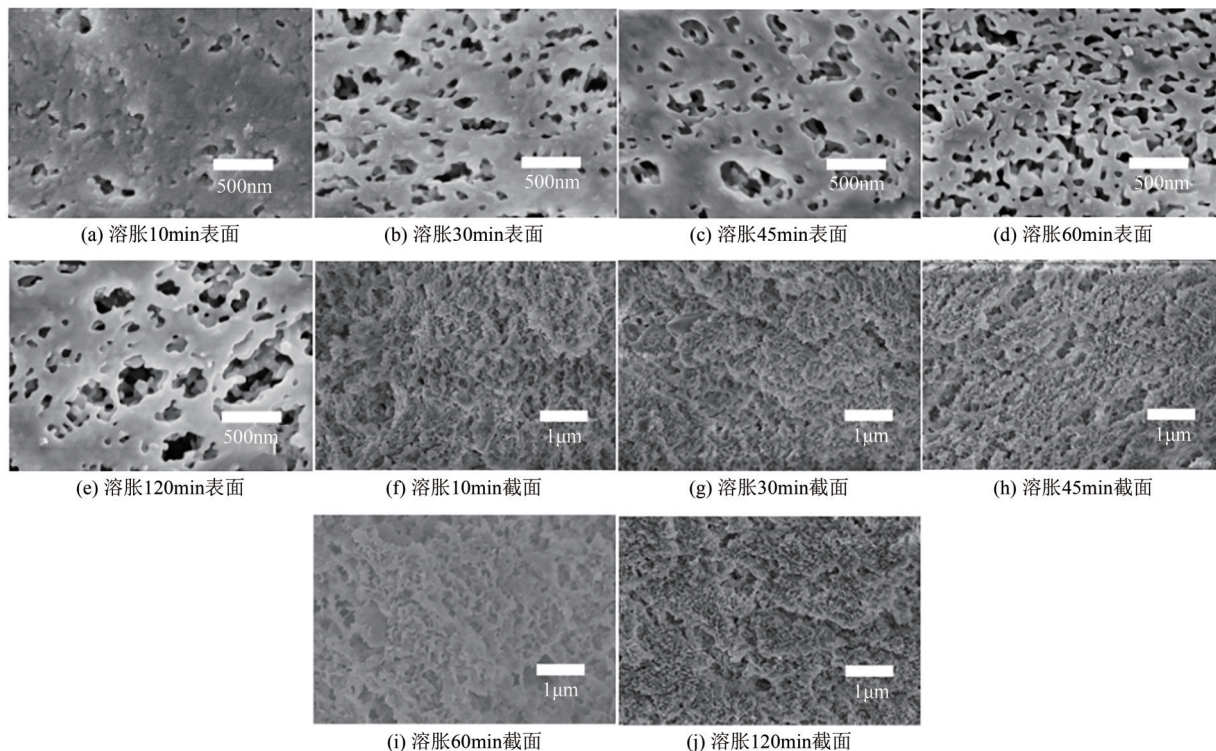


图6 3HFM-0%在65℃溶胀不同时间后的外表面和截面SEM图

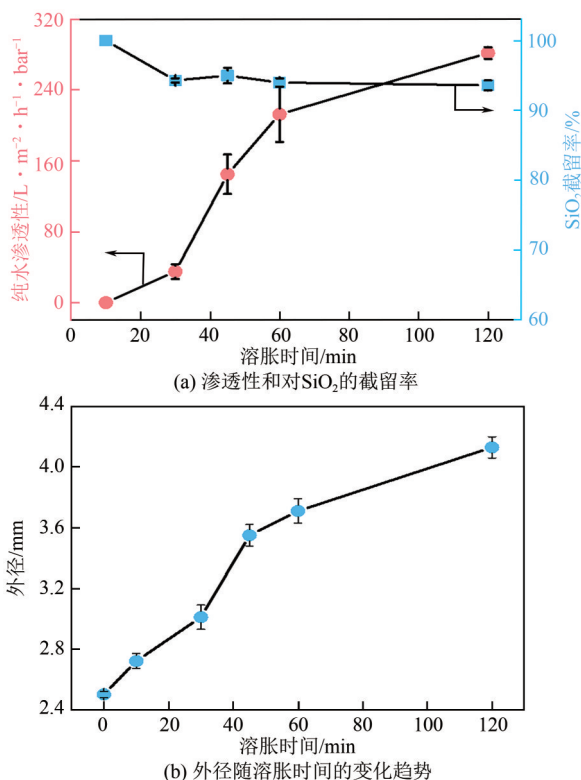


图7 溶胀时间对3HFMs-0%性能和外径的影响

率随着溶胀时间延长而明显增加，从而降低了3HFMs-0%的传质阻力，导致膜渗透性的提升^[27]。虽然壁厚的增加同时会带来传质阻力的增加，但从渗透性的变化趋势来看，孔隙率因素比壁厚因素对传质阻力的影响更大。因此，3HFMs-0%的渗透性会随着孔隙率和壁厚的增加而逐渐增加。

2.3 单轴拉伸对MHFMs性能的影响

HFMs的壁厚会影响有效传质路径的长短，进而导致膜的通量较低。轴向拉伸可以简单、高效地降低HFMs壁厚，从而降低传质阻力以提升膜的通量^[26]。因此，在本工作中，通过对初生纤维施加恒定的拉伸力来降低初始壁厚，从而降低选择性溶胀后3HFMs的壁厚。图8给出了不同拉伸比所对应的3HFMs的详细参数。随拉伸比的逐渐增加，3HFMs外径和通道直径逐渐减小。

图9是不同拉伸比下样品的截面和表面SEM图。当拉伸比高于66%时，在3HFMs外表面出现少量小孔状结构[图9(i)]，然而，值得注意的是，其对应的截面结构仍能够保持致密[图9(d)、(e)、(f)]。此外，通过渗透性测试发现3HF-66%、3HF-85%和3HF-117%的渗透性为0，进一步说明在上述3种拉伸条件下3HFMs的整体结构仍能保持完整，并未发生破损。当拉伸比达到272%时，3HF-272%的外表面呈

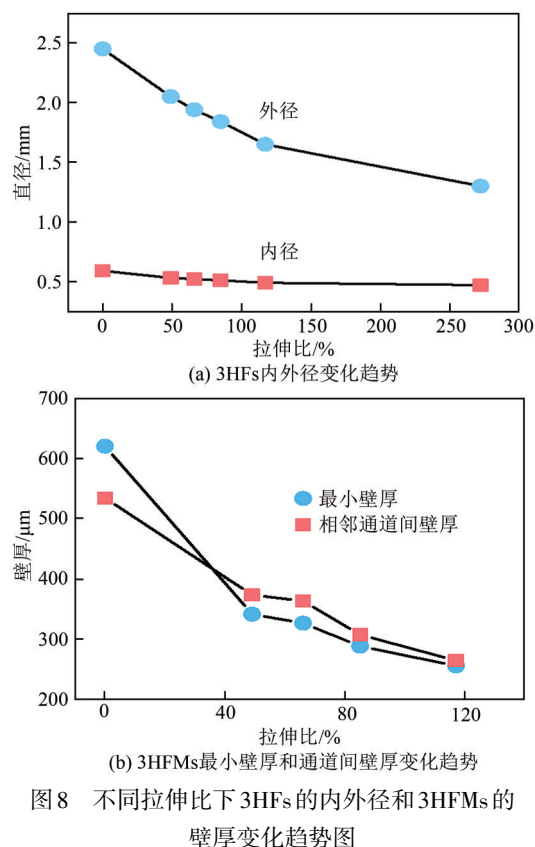


图8 不同拉伸比下3HFMs的内外径和3HFMs的壁厚变化趋势图

现出明显的撕裂状结构[图9(j)]，且截面从圆形转变为三角形结构并产生大量孔道[图9(g)、(h)]。这主要是由于质量守恒定律和流动性的限制。当拉伸比很高时，单位长度下的原料量难以维持中空纤维的圆形结构，从而转变为三角形结构。此外，受限于PSF-*b*-PEG自身的刚性，过度的拉伸会导致缺陷，即大量的孔道。基于上述结果，可以认为3HFMs在拉伸比≤117%时能够保持完整，且在通道尺寸基本保持不变的条件下，外径发生明显降低[图8(a)]，进一步引起最小壁厚和通道间壁厚的减小[图8(b)]，因此在该拉伸比范围内对3HFMs进行后续实验考察。

将拉伸比为0~117%范围内的3HFMs在65℃下溶胀1h得到具有不同拉伸比的3HFMs样品，并进行性能测试，结果如图10(a)所示。随着拉伸比的增加，3HFMs的渗透性呈现近似线性的增长趋势，而对应的SiO₂截留率发生缓慢下降，其中3HFMs-117%的渗透性高达832L/(m²·h·bar)，是3HFMs-0%渗透性的4倍左右，是HFMs-200渗透性的20倍左右。渗透性的大幅度提升主要是由于外径的减小引起最小壁厚和通道间壁厚的进一步减小，从而导致传质阻力显著降低[图10(b)、(c)]。

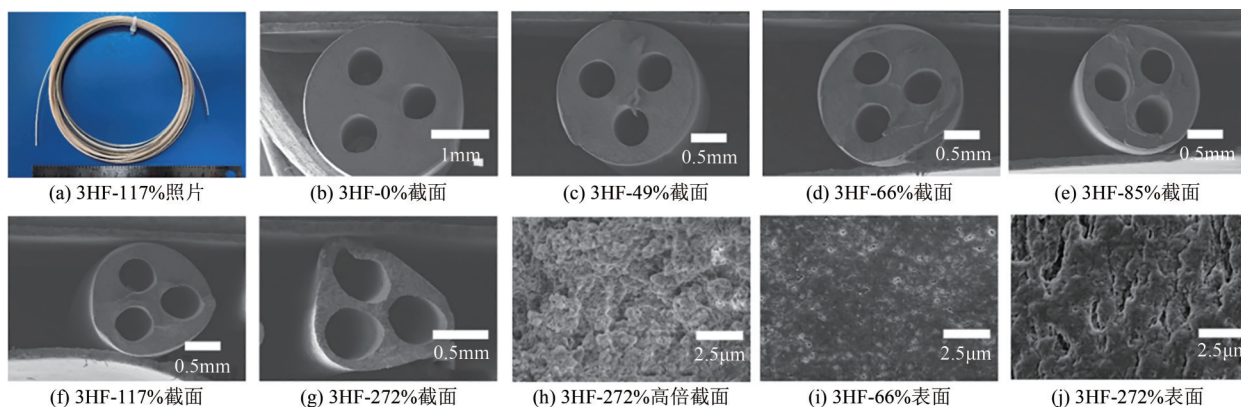
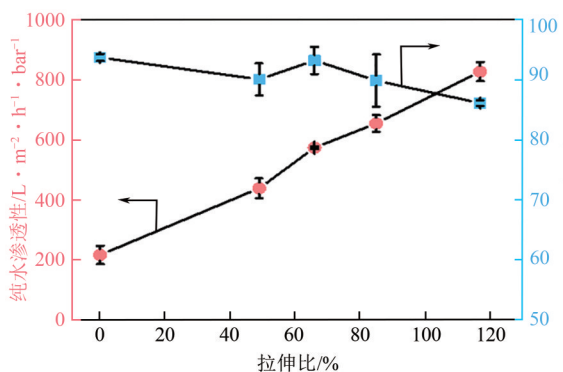
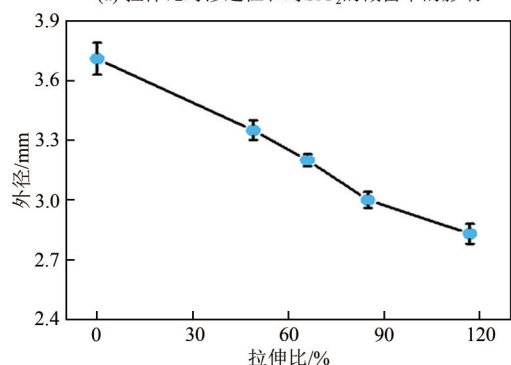


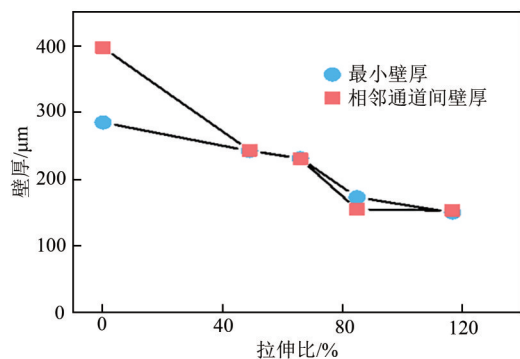
图9 3HF-117%的宏观照片以及3HF_s在不同拉伸比下的SEM图



(a) 拉伸比对渗透性和对SiO₂的截留率的影响



(b) 外径随拉伸比的变化趋势



(c) 最小壁厚和通道间壁厚随拉伸比的变化趋势

图10 拉伸比对3HF_s的性能、外径和壁厚的影响规律

2.4 耐压性能

一般来说,壁厚的降低会造成HFMs耐压性能

的下降。如前所述,拉伸后的3HF_s壁厚发生了大幅度的降低,尤其是拉伸程度最高的3HF_{M-117%},对其进行了耐压性能测试。如图11所示,随着操作压力的增加,3HF_{M-117%}的通量呈现良好的线性增长关系。即使压力增加至5.5bar,通量也没有大幅度的波动,说明在测试过程中未发生压密现象或产生明显破损。因此,高度拉伸的3HF_{M-117%}具有良好的耐压性能,这远高于单通道HFMs的操作压力(一般只能在低于2bar的压力下进行)。因此,3HF_{M-117%}可以满足较高压力的应用场景。

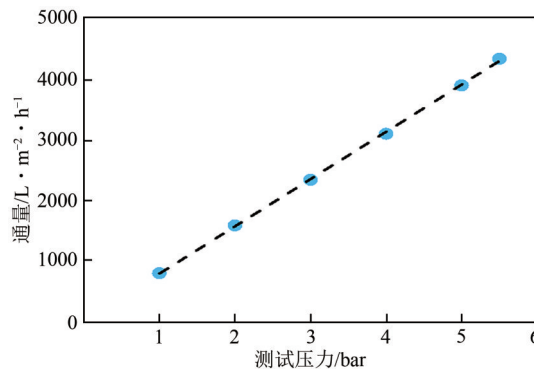


图11 65°C溶胀1h的3HF_{M-117%}在不同测试压力下的纯水通量

3 结论

本文提出了一种通过耦合多通道结构提升PSF-*b*-PEG HFMs性能的新方法。首先采用熔融纺丝的方法制备具有不同通道数的中空纤维,这些多通道中空纤维均结构完整无缺陷,多通道结构均匀地分布在纤维内部,且拉伸比为117%时也不会破坏纤维的结构。随后,通过选择性溶胀法制备得到多孔的MHFMs。由于3HFMs具有渗透通道共享的特性以及相对较短的传质路径,因此其性能优于单

通道 HFMs 和 7HFMs。与单通道 HFMs 相比, 3HFMs 因为更厚的壁厚和更大的截面积, 所以需要更长的溶胀时间和更高的溶胀温度才能形成贯穿整个膜层的孔道结构。拉伸能够明显降低 3HF 的外径、最小壁厚以及通道间壁厚, 且拉伸比在 0~117% 之间时纤维结构仍能够保持完整。通过拉伸, 3HFMs 的渗透性得到大幅度提升, 3HFm-117% 渗透性是未拉伸时的 4 倍左右, 是 HFm-200 的 20 倍左右。高拉伸比的 3HFMs 仍具有良好的耐压性能。此外, 这种制膜方法仅使用了嵌段共聚物, 且其溶胀剂可以重复使用, 是一种清洁的生产工艺。因此, 选择性溶胀制备的多孔道中空纤维膜, 特别是 3HFMs, 在超滤应用中展现出较优异的综合性能和广阔的应用前景。

符号说明

- C_p, C_f —— 渗透液和原液中的 SiO_2 浓度, mg/L
 D —— 喷丝头的外径, mm
 d —— 中空纤维膜内腔直径, m
 d_1, d_2 —— 喷丝头内腔的外径和内径, mm
 l —— 中空纤维膜的有效长度, m
 n —— 喷丝头的通道数
 R —— 中空纤维膜对 SiO_2 的截留率, %
 t —— 测试持续时间, h
 V —— 性能测试过程中透过膜的水的总体积, L
 v_s, v_0 —— 熔纺过程中初生纤维的拉伸速率和初生纤维本身的出丝速率, mm/min
 ΔP —— 渗透性测试过程中的操作压力, bar

参考文献

- [1] HUANG Yan, XIAO Changfa, HUANG Qinglin, et al. Progress on polymeric hollow fiber membrane preparation technique from the perspective of green and sustainable development[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126295.
- [2] 张译霖. 中空纤维膜技术及其应用分析[J]. 化纤与纺织技术, 2022, 51(9): 61-63.
ZHANG Yilin. Hollow fiber membrane technology and its application analysis[J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2022, 51(9): 61-63.
- [3] PENG Na, WIDJOJO Natalia, SUKIPANEENIT Panu, et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(10): 1401-1424.
- [4] SCHUHMAN S, SIMKINS J W, SCHORK N, et al. Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 570/571: 472-480.
- [5] 徐天成, 张洁敏, 付振刚, 等. 聚合物多通道中空纤维膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(5): 92-97.
XU Tiancheng, ZHANG Jiemin, FU Zhengang, et al. Development of polymeric multi-bore hollow fibers membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2013, 33(5): 92-97.
- [6] EL-ZANATI Elham M, FARG Eman, TAHA Esraa, et al. Preparation and characterization of different geometrical shapes of multi-bore hollow fiber membranes and application in vacuum membrane distillation[J]. Journal of Analytical Science and Technology, 2020, 11(1): 1-16.
- [7] WYPYSEK Denis, RALL Deniz, WIESE Martin, et al. Shell and lumen side flow and pressure communication during permeation and filtration in a multibore polymer membrane module[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 254-267.
- [8] IANNELLI R, RIPARI S, CASINI B, et al. Feasibility assessment of surface water disinfection by ultrafiltration[J]. Water Supply, 2014, 14(4): 522-531.
- [9] WANG Peng, CHUNG Tai-Shung. Design and fabrication of lotus-root-like multi-bore hollow fiber membrane for direct contact membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 421/422: 361-374.
- [10] SPRUCK Martin, HOEFER Gregor, FILI Gregor, et al. Preparation and characterization of composite multichannel capillary membranes on the way to nanofiltration[J]. Desalination, 2013, 314: 28-33.
- [11] BU-RASHID Khalid Ahmed, CZOLKOSS Wolfgang. Pilot tests of multibore UF membrane at addur SWRO desalination plant, Bahrain [J]. Desalination, 2007, 203(1/2/3): 229-242.
- [12] HEIJNEN Martin, WINKLER Roland, BERG Peter. Optimisation of the geometry of a polymeric Multibore® ultrafiltration membrane and its operational advantages over standard single bore fibres[J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 42(1/2/3): 24-29.
- [13] LU Kangjia, ZUO Jian, CHUNG Tai-Shung. Tri-bore PVDF hollow fibers with a super-hydrophobic coating for membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 165-175.
- [14] WANG Peng, LUO Lin, CHUNG Tai-Shung. Tri-bore ultra-filtration hollow fiber membranes with a novel triangle-shape outer geometry[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 452: 212-218.
- [15] TEOH May May, PENG Na, CHUNG Tai-Shung, et al. Development of novel multichannel rectangular membranes with grooved outer selective surface for membrane distillation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(24): 14046-14054.
- [16] PENG Na, TEOH May May, CHUNG Tai-Shung, et al. Novel rectangular membranes with multiple hollow holes for ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1/2): 20-28.
- [17] LUELF Tobias, RALL Deniz, WYPYSEK Denis, et al. 3D-printed rotating spinnerets create membranes with a twist[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 7-19.
- [18] LAU Hui Shen, YONG Wai Fen. Recent progress and prospects of polymeric hollow fiber membranes for gas application, water vapor separation and particulate matter removal[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(47): 26454-26497.
- [19] XIE Wancen, LI Tong, TIRAFERRI Alberto, et al. Toward the next generation of sustainable membranes from green chemistry principles [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(1): 50-75.
- [20] ZOU Dong, NUNES Suzana P, VANKELECOM Ivo F J, et al. Recent advances in polymer membranes employing non-toxic solvents and materials[J]. Green Chemistry, 2021, 23(24): 9815-9843.
- [21] FAGGIAN Valentina, SCANFERLA Petra, PAULUSSEN Sabine, et al. Combining the European chemicals regulation and an (eco) toxicological screening for a safer membrane development[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 83: 404-412.
- [22] WANG Yong, HE Changcheng, XING Weihong, et al. Nanoporous metal

- membranes with bicontinuous morphology from recyclable *block*-copolymer templates[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(18): 2068–2072.
- [23] WANG Yong. Nondestructive creation of ordered nanopores by selective swelling of block copolymers: Toward homoporous membranes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(7): 1401–1408.
- [24] 汪勇, 邢卫红, 徐南平. 均孔膜[J]. *化工学报*, 2016, 67(1): 27–40.
WANG Yong, XING Weihong, XU Nanping. Homoporous membranes [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(1): 27–40.
- [25] ZHONG Dinglei, ZHOU Jiemei, WANG Yong. Hollow-fiber membranes of block copolymers by melt spinning and selective swelling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 632: 119374.
- [26] ZHONG Dinglei, QIU Shoutian, ZHOU Jiemei, et al. Selective swelling of stretched block copolymer hollow fibers for upgraded membrane performance[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(11): 7989–7997.
- [27] ZHOU Jiemei, WANG Yong. Selective swelling of block copolymers: An upscalable greener process to ultrafiltration membranes? [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(1): 5–17.
- [28] WANG Zhaogen, LIU Rui, YANG Hao, et al. Nanoporous polysulfones with *in situ* PEG ylated surfaces by a simple swelling strategy using paired solvents[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(65): 9105–9108.
- [29] MA Dongwei, WANG Zhaogen, LIU Tao, et al. Spray coating of polysulfone/poly(ethylene glycol)-*block*-polymer on macroporous substrates followed by selective swelling for composite ultrafiltration membranes[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 29: 85–91.
- [30] ZHONG Dinglei, WANG Zhaogen, LAN Qianqian, et al. Selective swelling of block copolymer ultrafiltration membranes for enhanced water permeability and fouling resistance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 558: 106–112.
- [31] WANG Zhaogen, YAO Xueping, WANG Yong. Swelling-induced mesoporous block copolymer membranes with intrinsically active surfaces for size-selective separation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20542–20548.