

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.011

# 干喷湿纺制备中空纤维膜的喷丝头结构优化模拟

王贝, 邓启帆, 沈春银, 戴干策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 在干喷湿纺法制备中空纤维膜的过程中, 喷丝头作为关键的纺丝组件之一, 其尺寸及内部几何形状对于聚合物分子链的取向和最终的膜形态有着重要影响, 通过优化喷丝头结构有助于提高膜丝可纺性和产品质量。采用数值模拟的方法, 建立三维喷丝头溶液流动模型, 探讨了环隙直管长度、环隙间距、锥形流动角等流动结构参数对溶液在喷丝头内的剪切流动、出口挤出胀大以及气隙中拉伸流动的影响。模拟结果表明: 纺丝液流经喷丝成型孔入口处的压力及压力降随着直管长度增加而增大, 随环隙间距、锥形流动角的增大而减小, 且环管流道越长, 越有助于溶液流动充分发展; 相比于直管长度, 环隙间距和锥形流动角对溶液的挤出胀大行为影响更显著, 随着环隙间距和锥形流动角的增大, 挤出胀大现象减弱。直管长度和锥形流动角对气隙中的初生纤维外径分布影响不明显。增大直管长度和环隙间距、采用锥形环管, 有利于增加膜丝取向度和强度、提高纺程中的流动稳定性。模拟优化得到的喷丝头结构为直管长度 1.1 mm, 环隙间距 0.11 mm (即长隙比为 10 左右), 锥形流动角大于 30°。

**关键词:** 中空纤维膜; 喷丝头; 挤出胀大; 结构优化; 数值模拟

**中图分类号:** TQ340.69 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0072-09

## Simulation on structural optimization of spinneret for hollow fiber membrane fabricated by dry-jet wet spinning

WANG Bei, DENG Qifan, SHEN Chunyin, DAI Gance

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract :** In the process of fabricating hollow fiber membranes by dry jet wet spinning, spinneret as one of the key components, its dimension and internal geometry have an important effect on the orientation of polymer molecular chains and the final membrane morphology. Optimizing the spinneret structure is helpful to improve the spinnability of membrane filaments and product quality. A three-dimensional spinneret flow channel model was established and the effects of flow channel structure parameters such as the length of straight channel, annulus-gap dimension and flow angle of conical channel on the shear flow in the spinneret, die swell at the outlet of spinneret and the elongational flow in the air gap were investigated by numerical simulation. The simulation results show that the pressure and pressure drop of the dope solution flowing through the inlet of the spinneret forming hole increase with the increase of the length of straight channel, and decrease with the increase of the annulus-gap dimension and flow angle of conical channel, and the longer the straight channel, the more conducive to the full development of the solution flow. Compared with the length of straight channel, the annulus-gap dimension and the flow angle of conical channel have a more significant effect on die swelling behavior of the solution. With the increase of annulus-gap dimension and flow angle, the die swelling phenomenon decreases. The length of straight channel and flow angle of conical channel have no obvious effect on the outer diameter profile of the primary fiber in the air gap. The orientation and strength of the membrane filament can be increased, and the flow stability in the spinning process can be improved when the length of straight channel and annulus-gap dimension are increased and the conical channel spinneret is used. The optimized structure of the spinneret is as follows: the length of straight channel is 1.1 mm, the annulus-gap dimension is 0.11 mm (that is, the ratio of length to gap is about 10), and the conical flow angle is greater than 30°.

**Keywords :** hollow fiber membrane ; spinneret ; die swell ; structural optimization ; numerical simulation

**通信作者:** 沈春银, 副研究员, 主要研究方向为中空纤维膜制备工程和传递过程强化与工程化

**收稿日期:** 2024-03-05

**引用格式:** 王贝, 邓启帆, 沈春银, 等. 干喷湿纺制备中空纤维膜的喷丝头结构优化模拟[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 72-80.

WANG Bei, DENG Qifan, SHEN Chunyin, et al. Simulation on structural optimization of spinneret for hollow fiber membrane fabricated by dry-jet wet spinning[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 72-80.

中空纤维膜因具有较大的比表面积、自支撑特性以及操作模式灵活等优点而广泛应用于水处理、血液透析、气体分离等领域<sup>[1]</sup>。通常采用基于非溶剂诱导相分离的干湿纺法来制备中空纤维膜<sup>[2-3]</sup>。决定其功能和应用的关键因素主要有:(1)分离层的孔径和孔径分布;(2)膜材料的物理化学性质和力学性能;(3)膜丝尺寸、壁厚及截面微结构<sup>[4]</sup>。从整个纺丝过程来看,上述三个方面均与纺丝条件相关,包括丝液和芯液组成、挤出速度、喷板温度、气隙环境、凝固浴条件、牵伸速度等<sup>[5]</sup>。现有的实验研究表明<sup>[6-8]</sup>,通过控制这些工艺参数,可以制备出具有所需形态及性能的中空纤维膜。

除物性和工艺参数影响膜丝性能外,喷丝头作为纺丝生产中的重要组件之一,其尺寸及内部几何形状对分子链的取向度和所得中空纤维膜的膜形态方面有着重要影响<sup>[4]</sup>。关于喷丝头设计对膜结构或可纺性的影响已有一些研究<sup>[9-10]</sup>。Wang等<sup>[11]</sup>设计了具有锥环形通道的喷丝头,以调控超滤中空纤维膜的孔径分布和纯水渗透性。结果发现这种喷丝头可以产生更复杂的流体流动和更高的剪切应力。Peng等<sup>[12]</sup>系统研究了喷丝头尺寸对Torlon®中空纤维气体分离膜性能的影响。结果表明:喷丝头尺寸较窄或环隙间距较小的喷丝头更容易制备出断面无缺陷的中空纤维膜;在喷丝头内外径之比差别不大的前提下,喷丝头环隙越大,膜的选择性越高,致密层越薄。

纺丝溶液通常是黏弹性流体<sup>[13-14]</sup>,在流动过程中往往伴随着强烈的弹性变形。挤出胀大是黏弹性高分子流体流出喷丝头时所表现出的特殊流动行为<sup>[15]</sup>。为了保持流动的稳定性,应该尽可能减小挤出变形程度。Widjojo等<sup>[16]</sup>研究了喷丝头设计和纺丝工艺参数对超支化聚醚砜(HPES)和线性聚醚砜(LPES)中空纤维纺丝中挤出胀大效应和流动不稳定性耦合影响。结果表明,短锥形喷丝头(流动角60°)以及短圆形通道喷丝头(流动角30°)可以减少或消除挤出变形,高速纺丝和较高的非溶剂浓度纺丝能很好地提高流动稳定性。

由于用于纺制中空纤维膜的喷丝头本身尺寸较小,难以直接测定其内部流场变化,同时较小的尺寸和特殊结构也对喷丝头的加工制造增加了一定的难度,导致通过实验来测定参数去优化喷丝头结构是难以顺利进行的。采用数值模拟方法,可以获得纺程上无法通过实验测量流场分布,极大降低

了实验试错成本、节省了时间且提高了实验效率。但目前有关喷丝头结构优化的模拟研究仍较少。

笔者建立喷丝头流道三维几何模型,运用Polyflow软件探讨聚醚砜(PES)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)纺丝溶液流经喷丝头及气隙中的流动行为,主要模拟计算不同结构参数(环隙直管长度、环隙间距、锥形流动角)对溶液在喷丝头孔道内的剪切流动、出口处挤出胀大以及气隙中的拉伸流动的影响,为适宜的喷丝头设计提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PES:E6020P,德国巴斯夫有限公司;

PVP:PVP-K90,广东粤美化工有限公司;

DMAc:分析纯,河南骏化有限公司;

去离子水:华东理工大学超纯水处理站。

### 1.2 仪器及设备

分析天平:FA2204,上海浦春计量仪器有限公司;

高速分散机:ESFS400,上海仪驰实业有限公司;

真空干燥箱:DZF,绍兴市苏珀仪器有限公司;

电鼓风恒温干燥箱:DHG-101,绍兴市苏珀仪器有限公司;

旋转流变仪:HAAKE Mars 60,上海力晶科学仪器有限公司。

### 1.3 纺丝溶液配制

将一定量PES和PVP放置在真空干燥箱中,在60℃的恒温环境下干燥24h。根据一定比例称取相应质量的原料。首先利用高速分散机使DMAc和水混合均匀,接着加入PVP并持续搅拌3h,使其完全溶解于DMAc中,直至形成均匀无气泡溶液,然后加入PES继续搅拌4h至形成透明均一的淡黄色液体,最后静置并脱泡12h后用于流变测试。

### 1.4 流变测试

流变测试时选用直径为35mm的平行板转子,间距设为1mm,测试温度固定为30℃。稳态频率扫描测试中,剪切速度范围设为1~1000s<sup>-1</sup>,可得到溶液表观黏度 $\eta$ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线;动态频率扫描测试中,设定频率范围为0.1~628rad/s,可得到溶液的动态模量(储能模量 $G'$ 和损耗模量 $G''$ )与角频率 $\omega$ 的关系曲线,结果如图1所示。

剪切速率与黏度的关系曲线反映了纺丝过程

中溶液流动状况。由图1可见,一定温度下纺丝液的表观黏度随剪切速率的增大而减小,说明纺丝液为非线性剪切稀化流体。动态模量是表征溶液动态黏弹性的重要参数,由图1可知:随着角频率的增加,纺丝溶液的 $G'$ 和 $G''$ 均逐渐增大;在高频区,两组曲线相交,说明体系在此处发生了从黏性到弹性的转变,因此高剪切速率下的纺丝液具有较明显的黏弹特性。对图中曲线进行黏弹性模型拟合,即可得到模拟计算所需的模型参数。

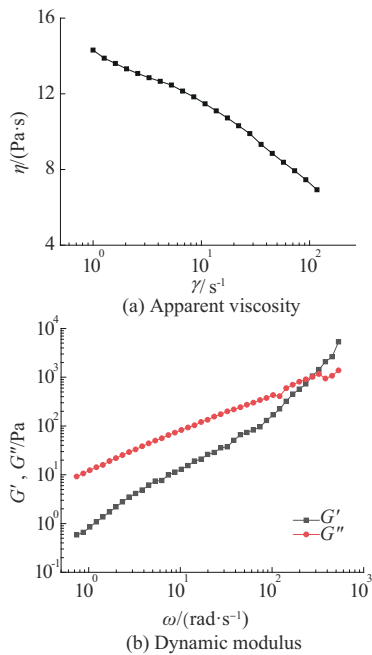


图1 30 °C下 PESU/PVP/DMAc 纺丝液的表观黏度和动态模量  
Fig. 1 Apparent viscosity and dynamic modulus of PESU/PVP/DMAc spinning dope at 30 °C

## 2 模型描述

### 2.1 几何模型与网格划分

常规喷丝头外形及其内部流道结构如图2和图3所示。将丝液和芯液流道进行抽取,即得到目标计算域。根据模型对称性,取物理模型的四分之一进行网格划分(见图4)。为提高网格质量、节省计算资源,并根据溶液在喷丝头内外的流动特点,考虑采用六面体和四面体相结合的混合网格形式。同时对喷丝孔入口、喷丝头出口、壁面附近等物理量变化剧烈的区域进行局部加密以提高计算精度。

### 2.2 控制方程

为便于讨论,首先对流体作如下基本假设:丝液和芯液在喷丝头流道内和气隙中的流动均为连续稳定层流、等温流动;气隙中,忽略溶剂和非溶剂之间的双扩散过程以及丝液表面和环境之间的传



图2 常规喷丝头外形

Fig. 2 Shape of typical spinneret

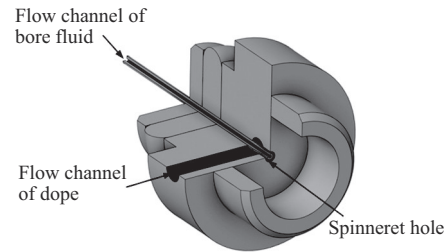


图3 喷丝头内部流道示意图

Fig. 3 Schematic diagram of internal channel of spinneret

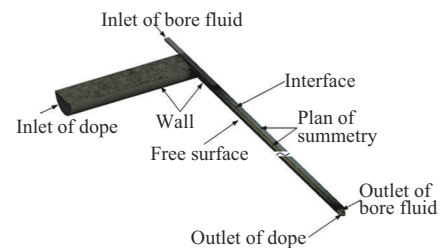


图4 网格划分及边界设置

Fig. 4 Meshing and boundary settings

质<sup>[17]</sup>,即不考虑膜丝在气隙中的分相行为。

#### (1) 连续性方程。

将丝液和芯液均视为不可压缩流体,二者稳定流动的连续性方程可用式(1)表示

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\nu} = 0 \quad (1)$$

式中: $\boldsymbol{\nu}$ 是速度矢量; $\nabla$ 是Hamilton算子。

#### (2) 动量方程。

丝液在喷丝头和气隙中的受力包括重力、惯性力、黏性力、静压力、空气摩擦力和表面张力。在纺丝过程中,空气摩擦力和表面张力远小于重力和惯性力,在计算过程中不考虑这两个力。因此,丝液的动量方程见式(2)。

$$\rho \frac{d\boldsymbol{\nu}}{dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (2)$$

式中: $\rho$ 为溶液密度; $\mathbf{g}$ 为重力加速度(取9.8 m/s<sup>2</sup>); $\rho \mathbf{g}$ 为重力因素; $\nabla p$ 为流动方向上的压力差; $\boldsymbol{\tau}$ 为应力张量,由流体自身内摩擦力产生。

芯液流出喷丝头后,被丝液环向包覆流动,不

与外界空气接触且可视为黏度接近于水的牛顿流体。忽略黏性力后,芯液的动量方程见式(3)。

$$\rho \frac{d\nu}{dt} = \rho g - \nabla p \quad (3)$$

(3) 本构方程。

芯液为 DMAc 水溶液,可视为牛顿流体,其黏度为常数( $\eta=0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ );丝液为聚合物溶液,根据其流变特性选择微分黏弹流体模型——PTT 模型作为模拟计算的本构方程,该模型能够较好地预测非牛顿流体的剪切依赖性、法向应力差等流变行为<sup>[18]</sup>。PTT 模型的本构方程可用式(4)~式(7)表示。

$$\exp\left[\frac{\varepsilon\lambda}{\eta_1} \text{tr}(T_1)\right] T_1 + \lambda \left[ \left(1 - \frac{\xi}{2}\right) T_1^{\nabla} + \frac{\xi}{2} \dot{T}_1 \right] = 2\eta_1 D \quad (4)$$

$$T_2 = 2\eta_2 D \quad (5)$$

$$\eta_1 = (1 - \eta_r) \eta \quad (6)$$

$$\eta_2 = \eta_r \eta \quad (7)$$

式中: $\varepsilon$ 和 $\xi$ 分别是控制拉伸行为和剪切黏度的材料参数; $\lambda$ 为溶液的松弛时间; $T_1$ 和 $T_2$ 分别为额外应力张量的黏弹性分量和纯黏分量, $\eta_1$ 是 $T_1$ 的弹性因子, $\eta_2$ 是 $T_2$ 的黏性因子; $\eta_r$ 为黏度比; $D$ 为变形速率张量。

利用 Polyflow 软件中的 Polymat 模块对稳态剪切流动曲线和动态模量曲线进行拟合,得到的模型参数有:零剪切黏度  $\eta_0=14.70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 松弛时间  $\lambda=0.09 \text{ s}$ ,  $\varepsilon=0.5$ ,  $\zeta=0.005$ ,  $\eta_r=0.43$ 。

### 2.3 边界条件

根据干喷湿纺模拟计算的要求,具体设置边界条件如下。

(1) 入口边界:流动为全展流,在此设置丝液和芯液的体积流量。

(2) 喷丝头壁面:考虑到溶液流率较小,设定壁

面无滑移,切向速度和法向速度分量为0, $\nu_n=\nu_s=0$ 。

(3) 对称面:由于两侧对称,故流体在此处无径向速度, $f_s=0, \nu_n=0$ 。

(4) 自由表面:假设内部压力和外界压力平衡,故自由表面上的法向力为0;因自由表面上无传质过程发生,故 $f_n=0, \nu \cdot n=0$ 。

(5) 层间界面:层间界面为移动界面,类似于自由表面,速度矢量和表面张力矢量是连续的,且根据前文基本假设,溶剂和非溶剂之间无双扩散,故 $\nu_1=\nu_2=0, f_1=f_2=0, \nu \cdot n=0$ 。

(6) 出口边界:此出口为计算域出口,而非喷丝头出口。在此处施加牵伸速度 $\nu_n=\nu \nu_n=\nu_{牵}=0, f_s=0$ 。

其中, $\nu_n$ 和 $\nu_s$ 分别为边界面上流体速度矢量的法向分量和切向分量; $f_n$ 和 $f_s$ 分别为边界面上流体的法向应力和切向应力; $n$ 为法向单位矢量; $\nu_1$ 为膜丝进入凝固浴时的牵伸速度;下标1和2分别表示丝液侧和芯液侧。

### 2.4 计算方法

为了促进收敛和减少计算量,模拟计算过程中,采用二次迭代函数计算速度、线性迭代函数计算压力。用 DEVSS SU 形式计算应力,相比于 EVSS 等方法,其优势在于不依赖于应力分裂,避免了求解本构方程时因变量替换而产生的额外计算量<sup>[19]</sup>。由于 PTT 模型是高度非线性的,为降低计算难度,利用 Evolution 工具来辅助解决非线性流动问题,在此对溶液的松弛时间进行渐近处理。

### 2.5 模拟参数设置

模拟使用的工艺参数和结构参数见表1。图5为具有不同结构喷丝头的二维轴对称示意图。模拟过程中,保持工艺参数(丝液流量、芯液流量、气隙距离及牵伸速度)不变,对环隙直管长度、环隙间距、锥形流动角等流道结构参数进行单因素数值计算,考察并分析上述结构参数对溶液在喷丝头内的剪

表1 模拟参数

Tab. 1 Simulation parameters

Parameters	Value
Dope flow rate ( $Q_d$ )/(mL·min <sup>-1</sup> )	1.60
Bore fluid flow rate ( $Q_b$ )/(mL·min <sup>-1</sup> )	1.20
Air-gap distance ( $L$ )/mm	20
Take-up speed ( $v_t$ )/(m·min <sup>-1</sup> )	42.80
Length of straight channel ( $L_s$ )/mm	0.22, 0.55, 1.10, 1.65, 2.20
Spinneret dimension (OD/ID) <sup>1)</sup> /mm	0.40/0.22, 0.50/0.28, 0.60/0.34, 0.70/0.39, 0.80/0.45, 0.90/0.50
Annulus-gap dimension ( $\Delta R$ ) <sup>2)</sup> /mm	0.09, 0.11, 0.13, 0.16, 0.18, 0.20
Flow angle of conical channel ( $\alpha$ )/(°)	10, 15, 20, 25, 30

Note: <sup>1)</sup> OD is outer diameter; ID is inner diameter. <sup>2)</sup> For single-layer spinneret, the annulus-gap dimension is half of the difference between the outer diameter and the inner diameter, that is,  $\Delta R=(\text{OD}-\text{ID})/2$ .

切流动、出口挤出胀大以及气隙中的拉伸流动过程的影响。

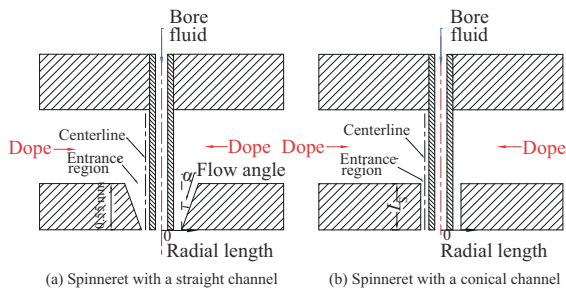


图5 具有不同结构喷丝头的轴对称示意图

Fig. 5 Axisymmetric schematic diagram of spinnerets with various structure

### 3 结果与讨论

模拟使用的工艺参数如下:丝液入口流量  $Q_d=1.60$  mL/min, 芯液入口流量  $Q_b=1.20$  mL/min, 气隙距离  $L=20$  mm, 牵伸速度  $v_f=42.80$  m/min。流道结构参数中,对直管长度和锥形流动角进行模拟研究时,喷丝孔尺寸固定为  $0.50$  mm/ $0.28$  mm;对环隙间距进行模拟研究时,直管长度固定为  $1.1$  mm。模拟计算结果讨论如下。

#### 3.1 喷丝头结构参数对溶液孔内剪切流动的影响

在喷丝成型孔内取一轴向线段,命名为 Centerline,其长度超过直管(垂直)长度约  $1$  mm,起点为丝液环形流道上方,终点约为喷丝孔底部环隙间距中心,如图5所示。计算并分析该中心线上的压力或速度分布。

##### 3.1.1 直管长度对溶液孔内剪切流动的影响

图6为不同直管长度的喷丝头内丝液压力的分布曲线。由图6可知,丝液在喷丝成型孔入口区产生了明显的压力降。这是由于丝液从大截面流道进入小截面流道时,聚合物分子经历了强烈的拉伸和剪切流动,以致贮存和消耗了部分能量。喷丝头

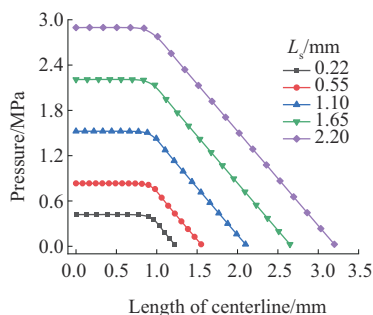


图6 直管长度对喷丝头内丝液压力分布的影响

Fig. 6 Effect of length of straight channel on pressure profile of dope in spinneret

内丝液压力分布明显受到直形环管长度影响,表现为入口压力随长度增加而增大,压力过低不利于丝液挤出,会影响到膜丝的可纺性。同时,由模拟结果可知,喷丝头出口压力降不为  $0$ ,这反映了流体在管内经过剪切流动后,在出口处仍具有剩余的可恢复的弹性能,进而表现为挤出胀大现象。

$C_v$ 值即离散系数,为一组数据的标准差与其均值之比,在此用于反映流速的均匀性。在喷丝孔环隙内选取线长等同于直管长度的线段,根据线比例相同来取点计算。图7给出了不同直管长度下成型孔内平均流速及速度  $C_v$ 值的变化情况。由图7可知,随着管长增加,成型孔环管内的速度  $C_v$ 值逐渐降低、平均速度值趋于平稳。这说明环管流道越长,越有助于溶液流动充分发展,进而可提高流动的稳定性。

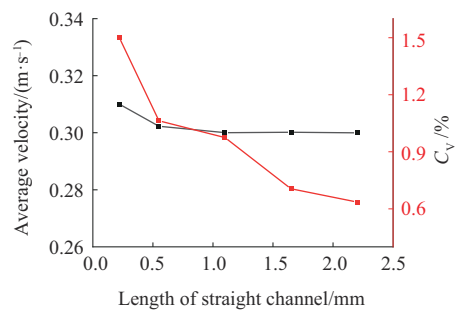


图7 不同直管长度下的环隙内平均流速及速度  $C_v$ 值

Fig. 7 Average velocity and  $C_v$  value in annulus gap under different length of straight channel

##### 3.1.2 环隙间距对溶液孔内剪切流动的影响

图8为不同环隙间距的喷丝头内丝液压力的分布曲线。由图8可知,在相同的流量条件下,随着环隙间距增大,喷丝成型孔入口区丝液压力由  $3.42$  MPa降低至  $0.27$  MPa,且压力降也随之减小。这是因为丝液在环隙间距较小的流道中进行收缩流动

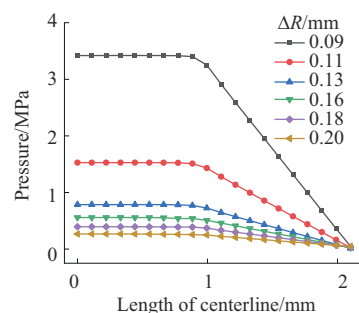


图8 环隙间距对喷丝头内丝液压力分布的影响

Fig. 8 Effect of annulus-gap dimension on pressure profile of dope in spinneret

时,会经历更强烈的拉伸和剪切流动,因而造成更大的能量耗散。

图9为不同环隙间距的喷丝孔内剪切速率沿径向分布的情况。图9结果表明,喷丝头环隙间距越小,剪切速率分布范围越窄,管壁处的剪切速率值越高,这有利于提高分子链的取向。同时,由图1可知丝液是具有剪切稀化行为的非牛顿流体,剪切速率越大,其表观黏度越低,流动性提高,纺丝效率也随之提升。

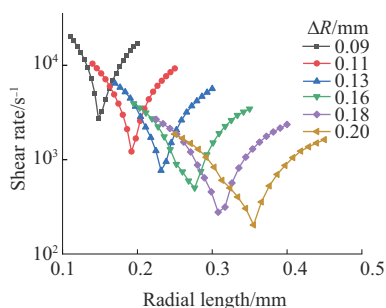


图9 环隙间距对喷丝孔内剪切速率分布的影响

Fig. 9 Effect of annulus-gap dimension on shear rate profile of dope in spinneret

### 3.1.3 锥形流动角对溶液孔内剪切流动的影响

图10为不同锥形流动角的喷丝头内丝液压力的分布曲线。由图10可以看出,随着流动角增大,压力开始发生大幅降低的转折点逐渐后移;入口区丝液压力由0.30 MPa降低至0.15 MPa,且压力降也随角度增大而减小。这是由于在锥环形流道中,丝液流道的截面积为渐缩而非突缩,且在结构设计上,流动角增大会使喷丝孔上方的流动空间扩大,故丝液在进行收缩流动时,可避免因经历较为强烈的拉伸和剪切流动而造成更大的能量损失。

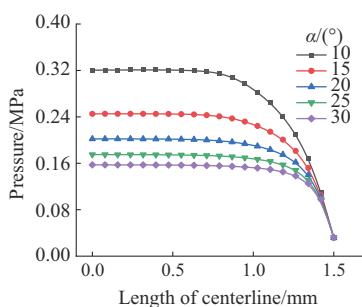


图10 锥形流动角对喷丝头内丝液压力分布的影响

Fig. 10 Effect of flow angle of conical channel on pressure profile of dope in spinneret

## 3.2 喷丝头结构参数对溶液挤出胀大的影响

挤出胀大比可由式(8)计算得到:

$$B = D_{\max} / D_0 \quad (8)$$

式中: $B$ 为挤出胀大比; $D_{\max}$ 为流体完全松弛时的直径,此处取膜丝外径最大值; $D_0$ 为喷丝头外径。

### 3.2.1 直管长度对溶液挤出胀大的影响

图11展现了不同直管长度下的挤出胀大比的情况。由图11可知,直管长度对挤出胀大比几乎没有影响。这可能是因为纺丝溶液在喷丝头内进行收缩流动时,大分子链经短暂的拉伸形变而贮存的弹性能,相比于受直形环管内剪切流场作用所贮存的弹性能来说较小,所以这部分弹性形变在管内即得到大部分松弛,故管长的影响已不明显。挤出胀大的原因主要来自管壁处的分子链取向产生的弹性形变。由于不同管长下的剪切速率和剪切应力分布几乎相同,故大分子链在挤出喷丝头后的松弛程度差别微小,挤出胀大比几乎不变。

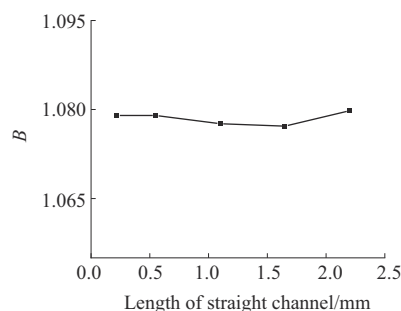


图11 直管长度对中空纤维挤出胀大的影响

Fig. 11 Effect of length of straight channel on die swell of hollow fiber

### 3.2.2 环隙间距对溶液挤出胀大的影响

不同环隙间距下的挤出胀大比如图12所示。由图12可以看出,挤出胀大比随环隙间距增加而减小。这是由于溶液在入口区的拉伸变形随间隙增大而减小,贮存的弹性形变能减少,因而溶液在喷丝头出口处挤出胀大行为减弱,胀大比逐渐降低。

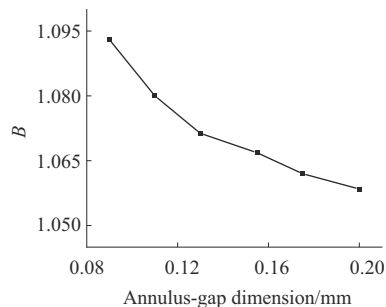


图12 环隙间距对中空纤维挤出胀大的影响

Fig. 12 Effect of annulus-gap dimension on die swell of hollow fiber

### 3.2.3 锥形流动角对溶液挤出胀大的影响

图13为不同锥形通道流动角下的挤出胀大比。

由图 13 可知,流动角从  $10^\circ$  增加至  $30^\circ$  时,丝液外表面挤出胀大比由 1.058 减小至 1.034,且均小于直形通道( $\alpha=0^\circ$ )的胀大比 1.079。这是因为角度增加,流道截面相应增大,流速减小,由剪切应力产生的法向力效应减弱,弹性变形减小,故离开喷丝头出口时的弹性恢复量减少。由此可见,增大锥形流动角能够减小纤维挤出胀大现象。

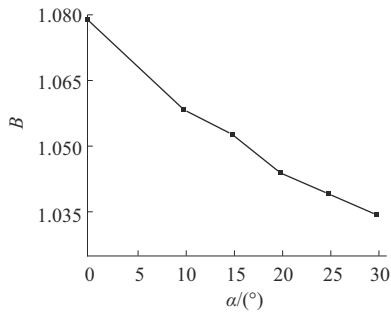


图 13 锥形流动角对中空纤维挤出胀大的影响

Fig. 13 Effect of flow angle of conical channel on die swelling of hollow fiber

### 3.3 喷丝头结构参数对溶液在气隙中拉伸流动的影响

#### 3.3.1 直管长度对溶液在气隙中拉伸流动的影响

不同直管长度下的初生纤维外径变化如图 14 所示。由图 14 可知,纺丝溶液在发生挤出胀大后,受重力拉伸作用,初生丝外径逐渐减小。当丝液挤出喷丝头后,剪切应力消失,初生丝在气隙中的流动行为主要受重力或辊轮牵伸的作用,故相同的工艺条件下,喷丝成型孔直管长度的差异对气隙中初生丝外径的分布几乎无影响。

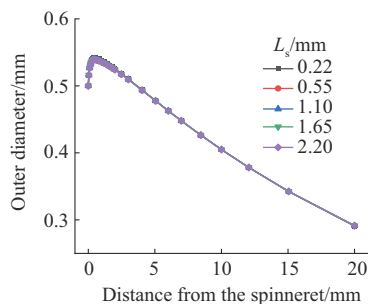


图 14 直管长度对纤维外径分布的影响

Fig. 14 Effect of length of straight channel on outer diameter of hollow fiber

#### 3.3.2 环隙间距对溶液在气隙中拉伸流动的影响

在泵供量一定的条件下,为了保证最终获得相同尺寸的膜丝,模拟设定辊轮牵伸速度不变,故牵伸倍数,即牵伸速度与挤出速度之比随环隙间距增大而增大。图 15 展示了不同环隙间距下,初生丝在

气隙中外径分布。

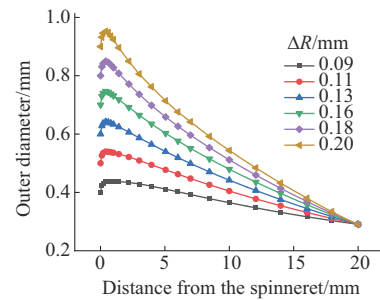


图 15 环隙间距对纤维外径分布的影响

Fig. 15 Effect of annulus-gap dimension on outer diameter of hollow fiber

由图 15 可知,在辊轮和重力拉伸作用下,环隙间距越大,初生丝在气隙中形变越快,受到的拉伸应力逐渐增加,如图 16 所示。而较小的环隙间距下,拉伸应力增长比较平缓,这会使膜丝取向和强度变差,不利于保证后续拉伸以及获得高性能纤维。这与袁彬瑞<sup>[20]</sup>研究具一致性,其采用小尺寸喷丝头纺制的膜丝未出现致密外皮层,且支撑层断面结构比大尺寸喷丝头下膜丝结构更疏松。

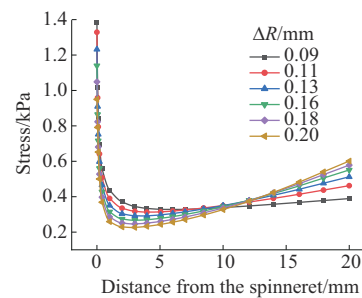


图 16 环隙间距对纤维拉伸应力分布的影响

Fig. 16 Effect of annulus-gap dimension on stress of hollow fiber

#### 3.3.3 锥形流动角对溶液在气隙中拉伸流动影响

不同锥形流动角下的初生纤维外径变化如图 17 所示。由图 17 可知,锥形流动角越大,丝液从喷

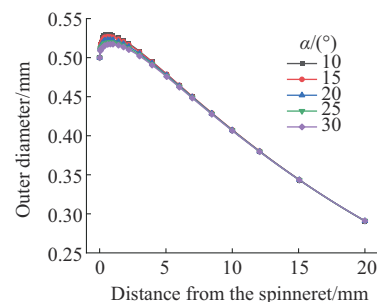


图 17 锥形流动角对纤维外径分布的影响

Fig. 17 Effect of flow angle of conical channel on outer diameter of hollow fiber

丝头挤出后的变形程度越小,这与图 13 展现的规律是一致的。不同流动角下的初生丝外径仅在喷丝头出口附近有明显差异,而在剩余纺程内外径变化趋势相同,说明流动角对气隙内的初生丝外径分布影响不明显。

#### 4 结论

基于常规喷丝头结构,建立了三维喷丝头溶液流道模型,探讨了流道结构参数,即成型孔环隙直管长度、环隙间距、锥形流动角对溶液在喷丝头内的剪切流动、出口挤出胀大以及气隙中拉伸流动的影响。根据模拟结果,可得结论如下:

(1) 纺丝液流经喷丝成型孔入口处的压力及压力降随着直管长度增大而增大,随环隙间距、锥形流动角增大而减小,且环管流道越长,越有助于溶液流动充分发展。

(2) 相比于直管长度,环隙间距和锥形流动角对溶液在出口处的挤出胀大行为影响更显著。流动角从  $10^\circ$  增至  $30^\circ$  时,挤出胀大比由 1.058 减小至 1.034,且均小于直形环管的胀大比 1.079;在环隙间距为 0.09~0.20 mm 的范围内,挤出胀大比由 1.093 降低至 1.058。

(3) 在给定的纺丝工艺条件下,喷丝头直管长度或锥形流动角对气隙内的初生丝外径分布基本没有影响。环隙间距越大,纤维受拉伸作用沿程形变程度越大。

(4) 为减弱膜丝的挤出胀大效应,推荐采用较大的直管长度和环隙间距以及锥形环管的喷丝头结构。优化的喷丝头结构为直管长度 1.1 mm,环隙间距 0.11 mm (即长隙比为 10 左右),锥形流动角大于  $30^\circ$ 。

#### 参考文献

- [1] THANH T D H, SINHA S R, INCHUL K, et al. Structured pattern hollow fiber membrane designed via reverse thermally induced phase separation method for ultrafiltration applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(30). DOI: 10.1002/APP.52680.
- [2] ISHIGAMI T, KASUYA Y, RAJABZADEH S, et al. Effect of solidification rate of polymer solution on the die-swell during hollow fiber spinning by non-solvent induced phase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 472:194–201.
- [3] 沈诗雨,赵东,袁彬瑞,等.制备工艺对聚醚砜中空纤维膜外表面孔结构的影响[J].*工程塑料应用*, 2023, 51(8):57–65.  
SHEN Shiyu, ZHAO Dong, YUAN Binrui, et al. Effect of spinning process on outer surface pore structure for polyethersulfone hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(8): 57–65.
- [4] CHUNG T S, FENG Y N. Hollow fiber membranes[M]. Cambridge:Elsevier, 2021.
- [5] AHMAD L A, OTITOJU A T, OOI S B. Hollow fiber (HF) membrane fabrication: A review on the effects of solution spinning conditions on morphology and performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 70:35–50.
- [6] 张露,蒋金虎,张浩然,等. PVP 对 PESU 中空纤维膜的结构调控[J].*工程塑料应用*, 2022, 50(7):28–34.  
ZHANG Lu, JIANG Jinhua, ZHANG Haoran, et al. Structural regulation of polyethersulfone hollow fiber membrane by PVP[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):28–34.
- [7] LIU Xixia, LU Xingchen, WANG Zonghuan, et al. Effect of bore fluid composition on poly(lactic-co-glycolic acid) hollow fiber membranes fabricated by dry-jet wet spinning[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640. DOI: 10.1016/J. MEMSCI. 2021.119784.
- [8] 陈俊波,符秀娟.聚砜中空纤维超滤膜制备及性能[J].*工程塑料应用*, 2020, 48(3):39–43.  
CHEN Junbo, FU Xiujuan. Preparation and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3):39–43.
- [9] MOHADDESEH S M, SABA R, YOUNES A, et al. A critical review with emphasis on the rheological behavior and properties of polymer solutions and their role in membrane formation, morphology and performance[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 319. DOI:10.1016/J. CIS.2023.102986.
- [10] AROON M, ISMAIL A, MONTAZER-RAHMATI M, et al. A mathematical analysis of hollow fiber spinning: Bore and dope velocity profiles in the air gap[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 348(1):13–20.
- [11] WANG K Y, MATSUURA T, CHUNG T S, et al. The effects of flow angle and shear rate within the spinneret on the separation performance of poly(ethersulfone) (PES) ultrafiltration hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 240(1): 67–79.
- [12] PENG N, CHUNG T S. The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon<sup>®</sup> hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 310(1):455–465.
- [13] XIA Xiaolin, GONG Mingfang, WANG Chaosheng, et al. Dynamic modeling of dry-jet wet spinning of cellulose/[BMIM]Cl solution: complete deformation in the air gap region[J]. *Cellulose*, 2015, 22(3):1 963–1 976.

- [14] 王建宁,张玉梅,王华平.聚芳砜酰胺溶液干喷湿纺的动力学模拟计算[J].东华大学学报(自然科学版),2021,47(2):1-11.  
WANG Jianning, ZHANG Yumei, WANG Huaping. Dynamics simulation of dry jet wet spinning of aromatic polysulfonamide solution[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2021, 47(2):1-11.
- [15] 史铁钧,吴德峰.高分子流变学基础[M].北京:化学工业出版社,2009.  
SHI Tiejun, WU Defeng. Fundamentals of polymer rheology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.
- [16] WIDJOJO N, CHUNG T S, ARIFIN Y D, et al. Elimination of die swell and instability in hollow fiber spinning process of hyperbranched polyethersulfone (HPES) via novel spinneret designs and precise spinning conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1):143-153.
- [17] YANG Xiaotian, XU Zhenliang, WEI Yongming. Two-dimensional simulation of hollow fiber membrane fabricated by phase inversion method[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2006, 100(3): 2 067-2 074.
- [18] THIEN N P, TANNER R I. A new constitutive equation derived from network theory[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.1977,2(4):353-365.
- [19] 王宣平.非牛顿黏弹性流动模拟中稳定化方法和三维自由面追踪问题研究[D].大连:大连理工大学,2012.  
WANG Xuanping. Study on stabilization methods and three-dimensional free surfaces tracking methods for numerical simulation of non-Newtonian viscoelastic flows[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [20] 袁彬瑞.聚砜中空纤维膜的制备与其形貌结构研究[D].上海:华东理工大学,2021.  
YUAN Binrui. Study on the preparation and morphology of polyethersulfone hollow fiber membrane[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2021.