

磺化热压 PE 无纺布的性能研究

徐志成*, 张伟政, 王军波, 万思青, 王志勇, 刘振民, 王旭梅, 姜永锡

(山东招金膜天股份有限公司, 招远 265400)

摘要: 利用磺化反应及热压处理, 化学改性聚乙烯(PE)无纺布的亲水性和离子交换能力, 讨论了时间、温度、热压压力等不同反应条件对材料力学性能的影响, 使用显微镜(SEM)对磺化前后 PE 无纺布的外表状态进行观察, 磺化后无纺布表面磺化效果有效提高. 实验结果表明, PE 无纺布的亲水性和离子交换水平在反应温度为 85 °C, 热压压力为 8 MPa, 反应时间为 2 h 的磺化反应条件下, 不仅 PE 无纺布的亲水性和离子交换能力得到了显著的改善, 而且拉伸性能和耐腐蚀性能得到了较好保留.

关键词: PE; 磺化反应; 亲水性; 离子交换能力

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)02-0107-05

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.02.013

聚乙烯(PE)具有机械强度高、价格低廉、化学性能稳定等优点, 在诸多领域广泛应用, 特别是在膜分离领域, 作为支撑材料, 无论是中空纤维还是平板形式, 已成为微滤、超滤、纳滤与反渗透膜的首选. 但 PE 材料缺少亲水基团, 以至于用 PE 材料作为支撑层的亲水性差, 水通量低, 易受到生物与有机物污染. 为此, 提高其亲水性成为当下研发的迫切需求, 关于它们的改性研究较多^[1-3], 因为 PE 材料化学稳定性好, 除采用离子体辐照、高强碱催化反应^[4]、磺化等极端条件下的化学改性外, 尚未发现引入其它亲水基团较为容易方法. 近年来, 通过在无纺布表面接入磺酸基基团, 作为强酸型阴离子交换基团已经引起人们的广泛关注^[5-9], 如孙元等^[10-11]在 PE 无纺布表面采用氯磺酸磺化反应, 未采用热压处理, 亲水稳定性及拉伸性能改善不太理想, 产业化面临成本与环保的问题. 本项目采取更为易得与安全的浓硫酸, 并增加热压工艺强化磺化反应, 通过对材料的离子交换能力、官能团以及微观形貌的表征, 证

明 PE 无纺布表面产生磺化交联反应, 亲水性能及离子交换能力得到较大提高, 进而为解决平板膜支撑材料的抗污染提供了技术支撑.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器设备

主要原料: PE 无纺布, 常熟市天成复合材料有限公司; 浓硫酸, 化学纯, 深圳市成龙辉化工有限公司产品; 1, 2-二氯乙烷, 分析纯, 天津市化学试剂三厂产品.

仪器设备: YG065 型电子织物强力机, 莱州市电子仪器有限公司; YL 型塑料制品压滤机, 南京中莱科技有限公司; KYKY2800 型扫描电子显微镜, 中科科仪有限责任公司; VECTOR22 型红外光谱仪, 德国 BRUKER 公司.

1.2 磺化处理

将 PE 无纺布样品经过蒸馏水加热蒸煮, 去除 PE 无纺布外表杂质, 使用丙酮清洗 2 遍至不含有

收稿日期: 2023-04-20; 修改稿收到日期: 2023-08-24

第一作者简介: 徐志成(1980-), 男, 山东潍坊市人, 硕士, 高级工程师, 从事高分子膜制备与应用方向研究. * 通讯作者, E-mail: chenggong-2100@163.com

引用本文: 徐志成, 张伟政, 王军波, 等. 磺化热压 PE 无纺布的性能研究. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 107-111.

Citation: Xu Z C, Zhang W Z, Wang J B, et al. Study on the properties of sulfonated and hot-pressed PE non-woven fabric [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(2): 107-111.

机杂质,烘箱中烘干处理待用.将体积比为 5 : 1 的 1,2-二氯乙烷和浓硫酸加入四口烧瓶中,烧瓶上装有电动搅拌器、温度计、冷凝管,并混合均匀,处理好的 PE 无纺布称质量后加入烧瓶中,PE 无纺布的质量 $m(\text{g})$ 与浓硫酸的体积 $V(\text{mL})$,比为 4 : 1,加热进行磺化反应,反应一定时间后,取出无纺布样品首先采用 1,2-二氯乙烷认真清洗两遍,确定处理到位后,继续用丙酮清洗两遍后,取出放置于烘箱中干燥,然后将样品热压称质量,密封待用.采用 NaOH 标准溶液滴定法计算无纺布的磺化率.

1.3 含水率的测定

采用 GB/T 9995—1997 纺织材料含水率烘箱干燥法得到不同反应条件下 PE 无纺布样品的含水率.

1.4 性能测试

1.4.1 拉伸性能测试

分别剪取 3 根宽度 15 mm、长度 150 mm 磺化热压后 PE 无纺布进行拉伸性能测试,取平均值为当前条件 PE 无纺布的拉伸强力值.

1.4.2 耐腐蚀性能测试

用 NaOH 溶液浸泡测试磺化热压后 PE 无纺布的耐腐蚀性,采用纯水配制质量分数为 30% NaOH 溶液备用,通过改变碱液回流时间对同一块 PE 无纺布进行耐碱性测试,样品用纯水及丙酮清洗 2 遍后于 85 ℃ 烘箱中干燥,称质量,通过测试样品失重率确定耐腐蚀性能.从耐碱前后的质量变化求出失重率.

1.4.3 离子交换容量性能测试

采用 GB/T 5760—2000 离子交换容量测试方法测试磺化热压后的 PE 无纺布的离子交换容量.

1.5 结构表征

在 KYKY2800 型扫描电子显微镜下观察纤维微观形貌,用德国 BRUKER VECTOR22 红外光谱仪进行红外光谱测试.

2 结果与讨论

2.1 不同温度和反应时间 PE 无纺布含水率的比较

未磺化 PE 无纺布的含水率接近 0.图 1 为当 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比为 4 : 1 时,在不同温度、不同反应时间下磺化热压后 PE 无纺布的含水率(%).由图 1 可以看出,在反应温度升高过程,磺化处理后 PE 无纺布薄膜样品的含水率呈递增趋势.在相同磺化反应时间条件下,PE 无纺布

薄膜样品的含水率在 85 ℃ 时达到最高,无纺布薄膜样品在 55 ℃ 时的含水率最低.表明 PE 无纺布薄膜样品的亲水性在反应温度 85 ℃ 磺化热压条件下最理想,同时可以看出 PE 无纺布的亲水性经过磺化热压处理后有比较显著的提高,说明磺化热压在改善 PE 无纺布表面亲水性同时能保持其磺化效果,并且保持了优异时效性.同时,磺化时间的延长也可以提高无纺布的含水量,但不如温度影响显著,如在 85 ℃,从 1.5 h 延长至 3 h,含水率由 83.28% 提高到 89.63%,提高不到 10%.

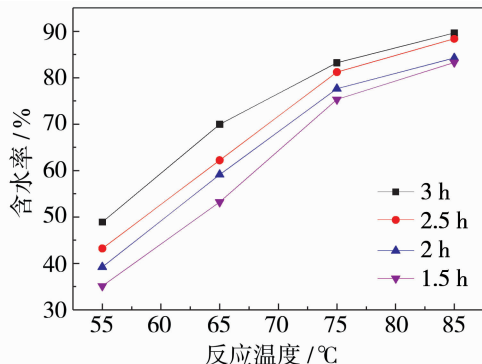


图 1 不同温度、反应时间 PE 无纺布含水率的比较

Fig. 1 Influence of reaction temperature and time to the moisture content of sulfonated and hot-pressed PE non-woven fabric

2.2 磺化对 PE 无纺布力学性能的影响

图 2 为当 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比为 4 : 1、热压压力为 8 MPa 时,在不同温度、不同反应时间下磺化热压后 PE 无纺布的拉伸强度 $F(\text{N})$.

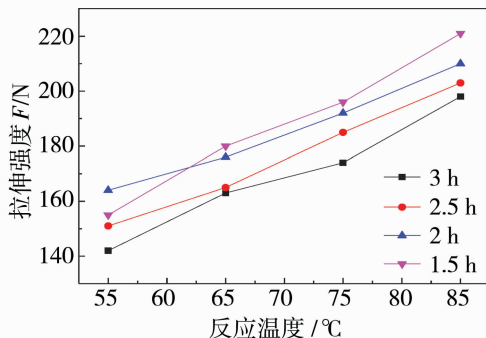


图 2 反应温度、时间对磺化热压 PE 无纺布拉伸强力 F 的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature and time to the stretch intensity of sulfonated and hot-pressed PE non-woven fabric

相同测试条件下未磺化热压 PE 无纺布的拉伸强力为 259 N. 如图 2 数据所示,反应时间固定,拉

伸强力随反应温度升高而变大。磺化热压后 PE 无纺布样品的拉伸强力在反应温度为 85 ℃ 时达到最优,较大程度提高了 PE 无纺布的亲水性,同时力学性能也得到了较好的保留。

2.3 磺化后不同样品耐碱后回流时间对 PE 无纺布失重率的影响

图 3 为当 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比为 4 : 1,温度 85 ℃ 时,不同热压条件,PE 无纺布的失重率。

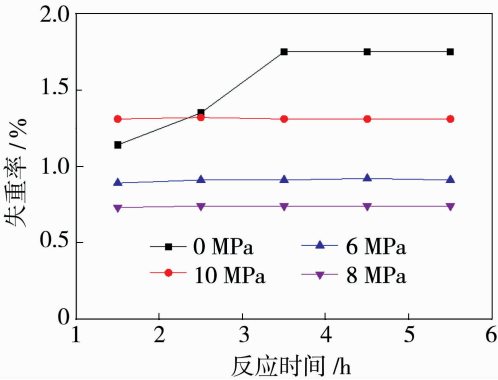


图 3 回流时间对 PE 无纺布的失重率的影响
Fig. 3 Influence of backflow time on weight loss rate of PE non-woven fabric

图 3 是在不同热压条件下对同一 PE 无纺布在回流时间不同情况下,进行的耐碱性测试情况,图中数据表明经过热压后 PE 无纺布随回流时间增加,PE 无纺布的失重率变化不明显,没有进行热压的 PE 无纺布失重率开始阶段出现增加趋势,回流 3.5 h 后样品质量才趋于稳定。说明在恒定温度及恒定压力作用下,热溶胀效应在 PE 无纺布表面出现,在样品表面起到有效保护作用,进而样品表面受刻蚀程度得到降低,说明热压后 PE 耐碱性显著提高;并且在热压压力为 8 MPa 时,PE 无纺布表面热交联最好,形成有效保护层,有效降低失重率,耐碱性能得到有效改善,失重情况得到较好控制。

2.4 温度热压条件对 PE 无纺布的离子交换容量的影响

在恒定温度及恒定压力作用下,对无纺布进行有效热压,使得 PE 无纺布表面受刻蚀程度有效降低,温度升高有利于 PE 无纺布热交联,同时对材料本身刻蚀程度提高,热压压力提高对 PE 无纺布表面能有效形成一层保护膜,造成传质传热效果增加,有利于改善材料的离子交换能力。图 4 为当 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比为 4 : 1 时,在各种不同试验条件下,PE 无纺布的离子交换容量情况。

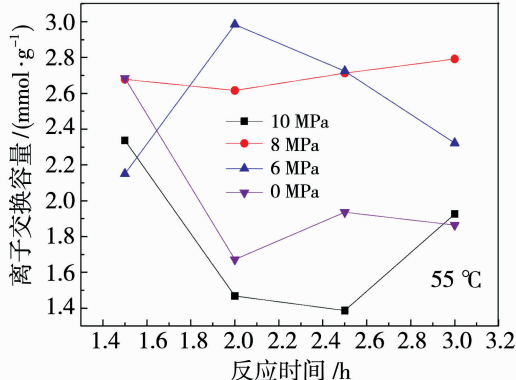
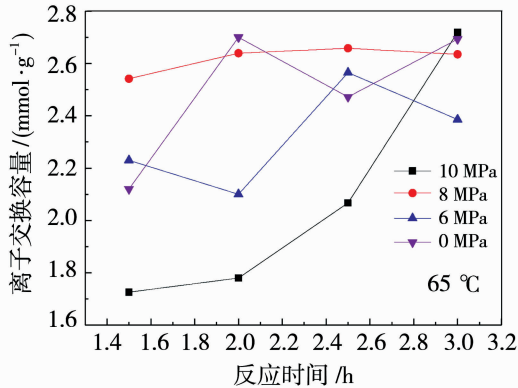
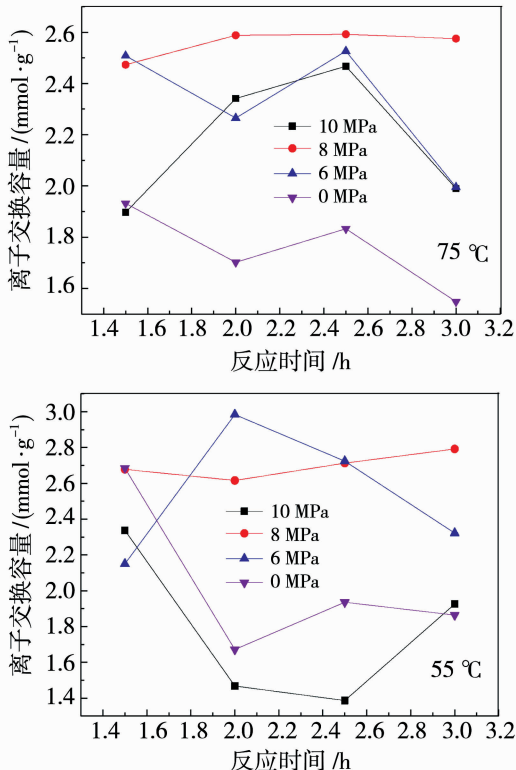
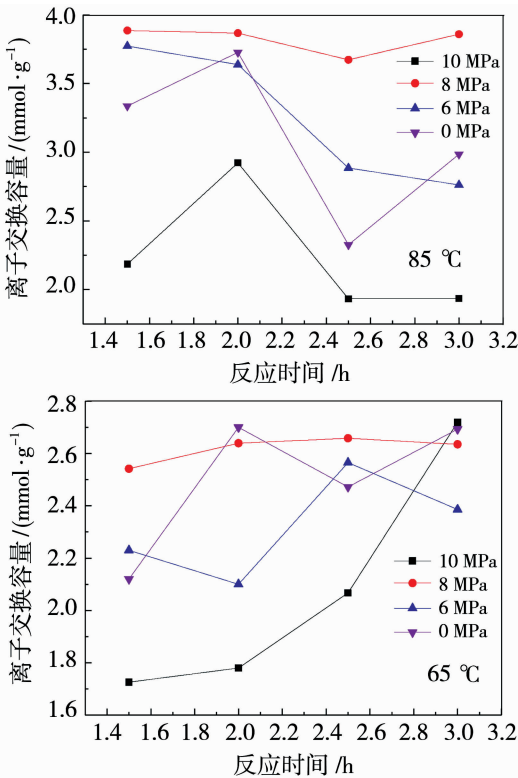


图 4 不同热压压力与温度条件对 PE 无纺布的离子交换容量的影响

Fig. 4 Influence of hot-pressed and temperature conditions on ion-exchange capacity of PE non-woven fabric

如图 4 所示,在不同温度条件下,PE 无纺布的离子交换容量在 8 MPa 热压压力时相对趋于稳定,随处理时间增加变化幅度不大,并且在同一温度条件下,此热压压力条件下 PE 无纺布的离子交换能力得到较大提升,同时数据表明,PE 无纺布离子交换容量在 85 ℃ 时得到更为理想改善,原因是在 85 ℃ 高温条件下,在 PE 无纺布表层产生大幅度热溶胀交互联接作用,联接形成保护层,较大程度抵御表面侵蚀,造成传质传热效果增加,有利于材料的离子交换容量提高,所以,将热压压力控制在 8 MPa 左右,反应温度控制在 85 ℃,将能有效提高 PE 无纺布的亲水性,同时确保有效减少样品离子交换能力的损失程度.

2.5 不同物料配比 PE 无纺布磺化能力的影响

PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比不同,对样品的磺化作用不同,且对最终磺化情况形成较大影响,不同物料对比对磺化效果的影响,可通过固定磺化处理温度及磺化处理时间,运用比对 PE 无纺布磺化率来分析不同物料对比对磺化作用的影响,如表 1 所示,在磺化反应温度为 85 ℃,磺化反应时间为 2 h 试验条件下,改变 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比,观察 PE 无纺布样品磺化率的变化情况.

表 1 不同物料对比对磺化率的影响

Table 1 Influences of $m : V$ on the rate of sulfonated		
$m(\text{PE 无纺布}) : V(\text{浓硫酸})$	磺化率/%	质量增加率/%
4 : 1	11~13	2. 5~3. 0
8 : 1	7~9	1. 5~2. 0
12 : 1	3~5	1. 0~1. 2
16 : 1	1~2	0. 5~1. 0

依据上述试验方法测定数据变化情况,通过分析表 1 中相关数据,PE 无纺布样品磺化处理温度及磺化处理时间相同时,提高 PE 无纺布的质量与浓硫酸的体积比,无纺布的磺化程度减小,同时 PE 无纺布样品的增重率也随之明显降低,这是因为随着 $m : V$ 的比值增大,PE 无纺布表面交联上的磺酸基团数量呈减少趋势,说明本实验中磺化剂的用量对 PE 无纺布的磺化效果起到较大影响,同时说明改变物料对比对改善无纺布样品的磺化效果是一主要影响因素.

2.6 磺化对纤维微观形貌的影响

采用 SEM 对磺化前后 PE 无纺布薄膜的表面微观形貌进行表征. 其表面形态如图 5 所示. 图 5 (a)为磺化前 PE 无纺布表面微观形貌,图 5(b)为

磺化后 PE 无纺布表面微观形貌. 通过比较磺化前后 PE 无纺布的 SEM 照片,磺化前后 PE 无纺布样品表面差异明显,磺化前的 PE 无纺布样品纤维表面基本看不到颗粒物质,表面平整光滑,而磺化后的 PE 无纺布样品表面粗糙,颗粒明显变多,磺化效果显著.

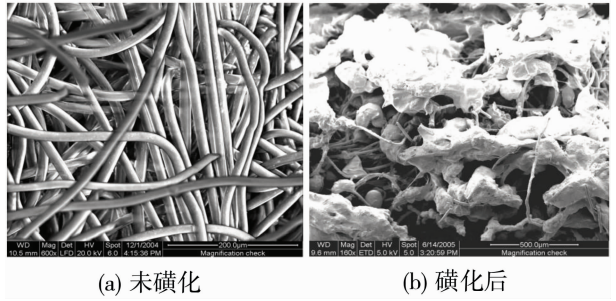


图 5 未磺化及磺化后 PE 无纺布的 SEM 照片
Fig. 5 SEM micrographs of PE non-woven fabric before and after sulfonated

2.7 磺化前后 PE 无纺布红外分析

图 6(a)为磺化前 PE 红外光谱图,图 6(b)为磺化后 PE 红外光谱图. 可以看出,磺化前 PE 红外光谱图在 1 187 cm^{-1} 附近没有特征峰,而磺化后 PE 红外光谱图在 1 187 cm^{-1} 附近出现了明显的特征吸收峰,该范围正是含 $-\text{SO}_3^-$ 基团特征峰区域,因此可以确定磺化后 PE 纤维表面的确引进了一 SO_3H 基团.

3 结论

- 1) 通过采用浓硫酸对 PE 无纺布进行表面磺化改性,PE 无纺布的亲水性得到了有效改善.
- 2) PE 无纺布的离子交换能力,在热压压力为 8 MPa,反应温度为 85 ℃ 的条件下,得到较大提高,同时,PE 无纺布的耐酸碱性基本没有损伤.
- 3) PE 无纺布的亲水性及离子交换能力在磺化温度为 85 ℃,磺化时间为 2 h 时,获取较大提高,同时 PE 无纺布的拉伸性能也得到较大程度维持.
- 4) 无纺布样品质量和浓硫酸的体积配比越小磺化程度越高,样品表面磺化率越大,说明本实验中磺化剂的用量对磺化率起到主要决定作用.
- 5) 红外光谱图表明磺化后 PE 纤维表面引进了一 SO_3H 基团;SEM 电镜照片表明磺化后的纤维发生了溶胀,表面形成了明显颗粒,说明磺化效果比较明显.

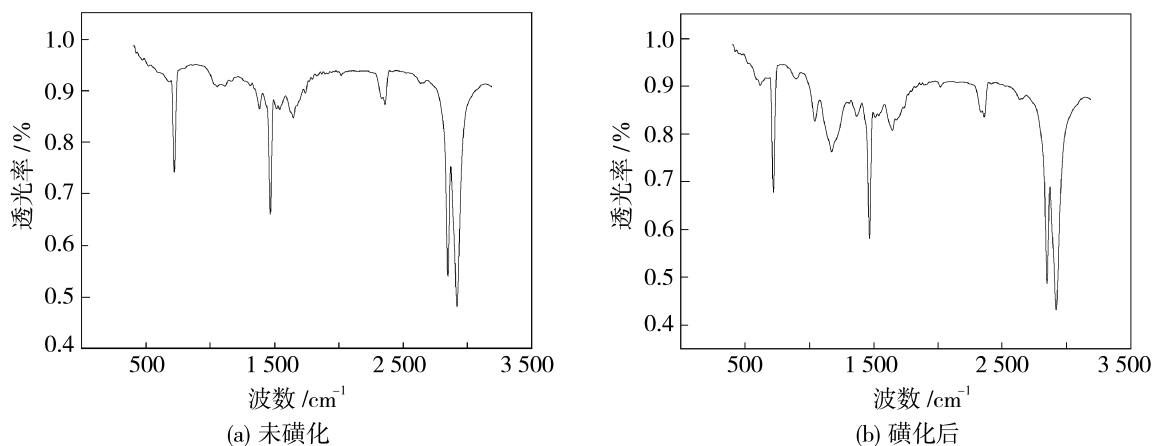


图6 磺化前后 PE 无纺布表面红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectroscopy of PE non-woven fabric before and after sulfonated

参考文献:

- [1] Ghosh P, Chattopadhyay B, Sen A K. Modification of low density polyethylene (LDPE) by graft copolymerization with some acrylic monomers[J]. Polymer, 1998, 39(1):193-201.
- [2] Wu Chengxun. Surface gran polymerization of PET and PE fibers by UV irradiation[J]. J China Textile University, 1998, 15:38-41.
- [3] 王真, 邱晔, 洪品杰, 等. 微波等离子体对聚乙烯材料的表面改性[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(3):486-488.
- [4] 余建佳, 李飞, 周璇. 磺化聚苯醚的制备[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(2):22-23.
- [5] 吕亮, 许青青. 废旧聚苯乙烯磺化反应研究[J]. 天津化工, 2002, 16(5):11-12.
- [6] Kim I C, Choi J G, Tak T M. Sulfonated polyethersulfone by heterogeneous method and its membrane performances[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 74(8):2046-2055.
- [7] 项昭保, 霍丹群, 候长军, 等. 聚醚砜的磺化改性[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, 25(10):117-120.
- [8] 徐志成, 王乐译, 张伟政, 等. 氯磺酸磺化 PPS 非织毡薄膜及表征[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(5):68-71.
- [9] 徐志成, 王乐译, 张伟政, 等. 磺化热压 PPS 非织毡的性能研究[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3):98-101.
- [10] 徐志成, 邓新华, 孙元, 等. PE 非织物亲水改性的研究[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26(3):53-54.
- [11] 孙元, 邓新华, 徐志成, 等. 氯磺酸磺化 PE 非织薄膜及表征[J]. 功能高分子学报, 2007, 20(3):272-276.

Study on the properties of sulfonated and hot-pressed PE non-woven fabric

XU Zhicheng, ZHANG Weizheng, WANG Junbo, WAN Siqing,
WANG Zhiyong, LIU Zhenmin, WANG Xumei, JIANG Yongxi

(Shandong Zhaojin Motian Co., Ltd, Zhaoyuan 265400, China)

Abstract: The hydrophilic property and ion-exchange capacity of PE non-woven fabric was improved by sulfonating and hot-pressing technique. The effect of time, temperature and the hot pressure on the property of hydrophilic and ion-exchange capacity of PE non-woven fabric were illustrated in detail. The microstructure of PE non-woven fabric was investigated with SEM. The effect of sulphurating PE non-woven fabric is excellently improved. The result shows that not only the hydrophilic property and ion-exchange capacity of PE non-woven fabric is excellently improved but also the original stretch intensity and corrosion resistance of PE non-woven fabric is well retained when the sulphuration temperature is 85 °C, time is 2 h and hot-pressed pressure is 8 MPa.

Key words: PE; sulfonation; hydrophilic property; ion-exchange capacity