

# 酸腐蚀对聚丙烯非对称固液分离膜 结构与性能的影响

秦永瑞<sup>1</sup>, 楼添良<sup>2</sup>, 陈雪菲<sup>1</sup>, 张明毓<sup>1</sup>, 胡国樑<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 杭州市城市基础设施开发总公司, 杭州 310006)

**摘 要:** 对聚丙烯分离膜进行盐酸腐蚀处理后, 得到不同处理浓度下分离膜各项性能的变化规律。通过对分离膜的形态结构、浸润性能和物理机械性能进行研究, 结果表明: 经过盐酸处理 1 d 后, 膜表面的浸润性均消失; 在 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的盐酸处理 3 d 后, 分离膜导水率的保持率分别为 50.33% 和 3.01%, 此时膜的厚度均达到了最大值, 较原样分别增加了 14.75% 和 19.30%; 在 0.005、0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的盐酸处理 7 d 后, 断裂强度分别下降了 5%、8.54% 和 12.19%, 平均孔径分别下降了 7.68%、11.98% 和 21.88%; 而膜的接触角和透气率对盐酸浓度的变化不敏感。

**关键词:** PP 分离膜; 酸处理; 结构; 性能

**中图分类号:** TS195.597

**文献标志码:** A

## 0 引 言

聚丙烯非对称固液分离膜(以下简称 PP 分离膜)是由 PP 非织造布经过热压处理形成的一侧为具有疏松结构的排水层, 另一侧是具有微孔的过滤层<sup>[1-2]</sup>。聚丙烯纤维具有优良的芯吸效应, 水分可以通过排水层及时地导出, 防止混凝土构件表面形成疵点, 达到改善外观质量和延长使用寿命的作用, 目前已广泛应用于大型的水利工程中。

目前有学者研究混凝土构件在使用过程中, 要受到各种酸碱盐的腐蚀, 导致混凝土构件的结构安全性和可靠度大大降低<sup>[3-5]</sup>。但是酸碱盐对分离膜腐蚀后, 膜的各项性能特别是渗透性能的变化还鲜有报道。

针对这一问题, 本文采用盐酸(HCl)对 PP 分离膜进行加速酸腐蚀试验, 通过分析膜的形态结构、物理机械性能和浸润性能的变化, 来探讨酸腐蚀对分离膜性能的影响, 为 PP 分离膜的储存和重复使用性提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

37% 盐酸(浙江三鹰化学试剂有限公司); 无水乙醇(杭州高晶精细化工有限公司); PP 分离膜(杭州银博交通工程材料有限公司), 规格 320 g/m<sup>2</sup>, 厚度 1.55 mm, 幅宽 1.5 m。

### 1.2 酸腐蚀试验

根据 GB/T 17632—1998《土工布及其有关产品抗酸、碱液性能的试验方法》, 选择 0.005、0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的盐酸溶液 2.5 L, 分别对 PP 分离膜进行酸腐蚀处理, 按不同的处理天数取样。为保证实验的精确性, 每组试样至少取 5 个样品进行测试。

### 1.3 测试与表征

采用德国 Zeiss 公司的 Ultra 55 热场发射扫描电镜, 观察不同处理条件下 PP 分离膜的表现形态。观察前, 对样品进行镀金处理。

采用英国 Instron 公司的 Instron-2365 万能材料试验机, 测试不同处理条件下 PP 分离膜的断裂强度的变化。试样尺寸 150 mm × 45 mm, 厚度

1.55 mm, 拉伸速度 100 mm/min。

采用温州大荣纺机标准仪器厂的 YG(B)141D 数字式织物厚度仪进行厚度测定。预加张力为 200 cN, 试样尺寸为 200 mm×200 mm, 共 5 块, 每块取 2 个数据, 共 10 个数据。

采用德国公司的 JC2000C1 接触角测试仪, 测量 PP 分离膜接触角的变化, 试样大小 25 mm×75 mm。每个试样上面取 5 个数据。

采用温州大荣纺机标准仪器厂的 YG(B)871 型毛细管效应测定仪, 测试 PP 分离膜导水率的变化, 试样尺寸 200 mm×20 mm, 芯吸时间 30 min。

采用新乡市富达过滤设备有限公司的 GY2 型气泡试验台, 测试 PP 分离膜孔径的变化规律, 试样尺寸为直径 45 mm。

采用宁波纺织仪器厂的 YG461E-III 型全自动透气量仪进行透气性测定, 试样大小 200 mm×200 mm, 压差为 200 Pa, 测试面积 20 cm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌观察

PP 分离膜的过滤层是由 PP 非织造经过热压形成的, 膜表面具有微孔。图 1 为不同处理条件下 PP 分离膜的 FE-SEM 图, 由图 1(a)可知, 原样表面具有一定微孔, 但比较光滑, 粗糙度较低。由图 1(b)可以明显发现, 0.005 mol/L 的 HCl 处理后, 膜表面受到腐蚀, 且腐蚀多集中在膜表面的微孔处。随着酸浓度的增加, 膜表面被腐蚀的程度加大, 如图 1(c)和(d)中膜的表面出现了凹凸不平的微孔。

从图 1(b)插图可以发现, 经过 0.005 mol/L 的 HCl 处理 7 d 后, 膜表面的浸润性消失呈拒水性, 随着 HCl 浓度的继续增加, 膜表面的接触角逐渐增加。这主要是因为随着酸处理的进行, 膜表面出现了凹凸不平的微孔, 粗糙度逐渐增加, 出现近似荷叶效应, 最终导致膜表面的拒水性明显增加<sup>[6]</sup>。

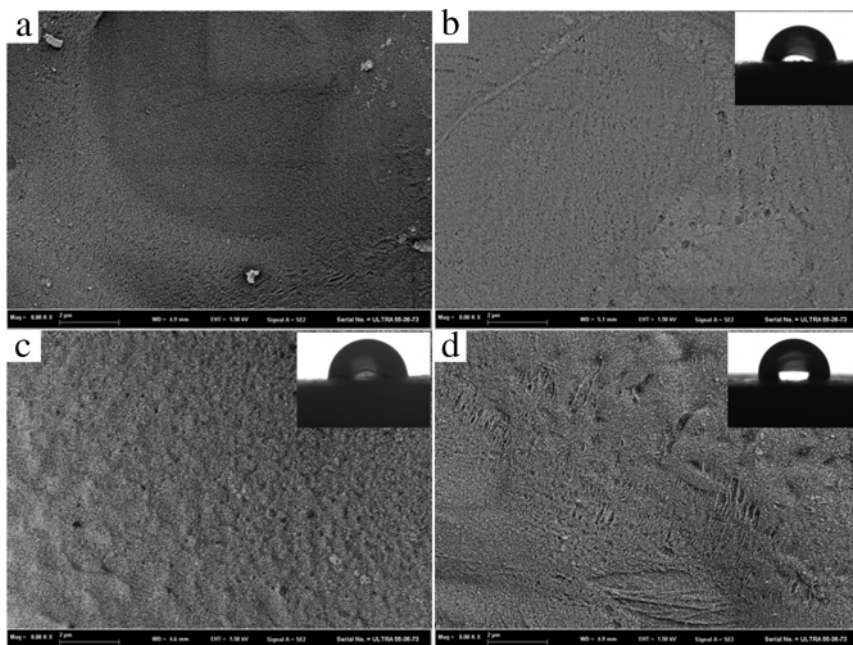


图 1 不同处理时间下 PP 分离膜的 FE-SEM 图和接触角图(插图)

a-原样;b-0.005 mol/L 的 HCl 处理 7 d;c-0.015 mol/L 的 HCl 处理 7 d;d-0.025 mol/L 的 HCl 处理 7 d

### 2.2 厚度变化

图 2 为 PP 分离膜厚度随着 HCl 处理时间增加的变化规律。由图 2 可以明显的发现, 随着酸处理时间的增加, PP 分离膜的厚度呈现先增加后减小的趋势, 并且随着 HCl 浓度的增加, 这种变化更为明显。由图 2 可知, 在 HCl 的浓度分别为 0.005、0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 处理 1 d 后, 分离膜的厚度分别增加了 13.49%、13.04%、16.85%。在 0.005 mol/L 时, 随着处理时间继续增加, 膜的厚度

呈逐渐降低的趋势, 但是浓度在 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 时, 随着酸处理时间的继续增加, 膜的厚度呈现先缓慢增加后逐渐降低的趋势, 浓度越高, 这种趋势越明显。

由图 2 可以明显发现, 经 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的 HCl 处理 3 d 后, 厚度均达到最大值, 较原样分别增加了 14.79%、19.30%。这可能是, 因为 PP 分离膜接触酸试样之后, 由于溶液与分离膜内部存在压差, 促使溶液渗透进入分离膜内部,

增大纤维间的间距,引起分离膜厚度的增加。而在 0.005 mol/L 的酸处理时,由于溶液与分离膜之间的压差较小,不足以使水分子和化学介质顺利沿着大分子链或链段间的间隙进入纤维内部,使纤维内部膨胀<sup>[7-8]</sup>。但是在 HCl 的浓度为 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 时,膜与溶液之间的压差,足可以使水分子和化学介质沿着大分子链或链段间的间隙进入纤维内部,使纤维内部膨胀,最终导致分离膜的厚度随酸浓度的增高缓慢增加,酸的浓度越大,这种现象越明显。随着处理时间的继续增加,膜的厚度具有减小的趋势,这可能是因为,一方面随着处理时间的增加,分离膜表面和膜内部的纤维被逐渐腐蚀,另一方面在处理的过程中,盐酸逐渐挥发,溶液与膜间的正压差降低,原渗透进入膜内部的液体再次返回溶液中,膜内纤维间距出现减小,分离膜厚度因此降低。酸的浓度越高,膜厚度下降越明显。

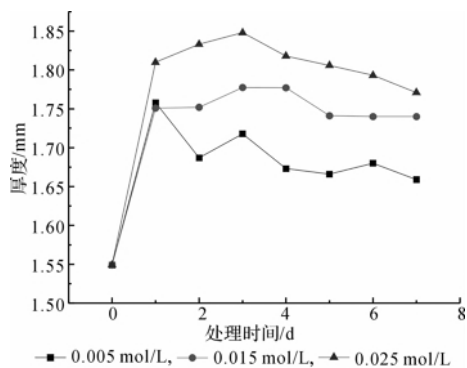


图2 不同处理条件对 PP 分离膜厚度的影响

### 2.3 力学性能

图3为在不同浓度的 HCl 处理下,PP 分离膜的断裂强度与处理时间的变化规律。随着酸处理的进行,PP 分离膜的力学性能逐渐降低,并且随着酸浓度的升高,这种力学性能恶化程度越明显。由图3可知,在盐酸浓度分别为 0.005、0.015 mol/L 和 0.025 mol/L,处理7d后,分离膜的强度保持率分

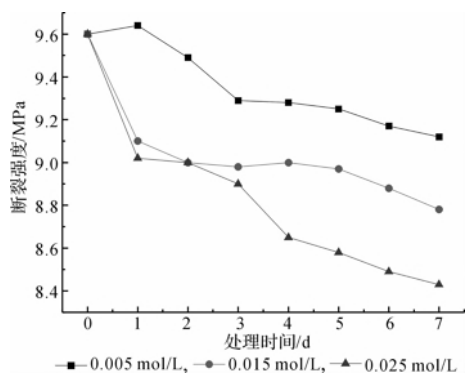


图3 不同处理条件对 PP 分离膜断裂强度的影响

别为 95%、91.46%、87.81%。酸处理后,一方面分离膜被刻蚀;另一方面,如图2所示,酸处理后,膜内纤维间的间距加大,减少了纤维间的交缠。两方面共同作用,导致分离膜的力学性能下降。其中,后者是膜力学性能下降的主要因素。

### 2.4 接触角

PP 分离膜具有良好的润湿性,润湿时间的长短直接决定其导水性和过滤性能,而膜表面的形态结构则直接影响其润湿性<sup>[1]</sup>。经不同浓度的酸处理后,分离膜表面水的接触角与处理时间的变化规律如图4所示,原样的润湿时间为 0.30 s。

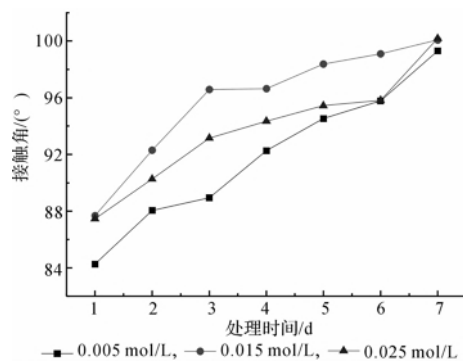


图4 不同处理条件对 PP 分离膜接触角的影响

由图4可知,酸处理1d后,膜表面的润湿性消失,随着处理时间的继续延长,膜表面的接触角都呈现逐渐增大的趋势。当 HCl 浓度为 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 时,膜表面的接触角显著增高,处理1d后,接触角分别为 87.68° 和 87.46°。0.005、0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的酸分别处理7d后,接触角分别达到 99.31°、100.08° 和 100.18°。这充分说明盐酸对膜表面的润湿性影响显著。由 FE-SEM 照片(如图1)可知,随着酸处理的进行,膜表面出现不同程度的刻蚀,形成了微米级的小孔,使膜表面的粗糙度逐渐增加。膜表面与水分子接触时,呈现出荷叶效应<sup>[6,9]</sup>,另一方面,分离膜厚度的增加,使膜内部空气增多也可能降低膜表面的润湿性<sup>[10]</sup>。

### 2.5 毛细管效应

PP 分离膜表面分布着许多微米级的小孔,加上分离膜内部的多根聚丙烯纤维间形成很多间隙,当纤维之间的间隙足够小时,即可将这些间隙看作是毛细管,水分就可以沿着毛细管发生芯吸效应,使分离膜具有良好的导水性<sup>[10]</sup>。在不同酸的浓度下,分离膜的导水性随处理时间的变化规律如图5所示。

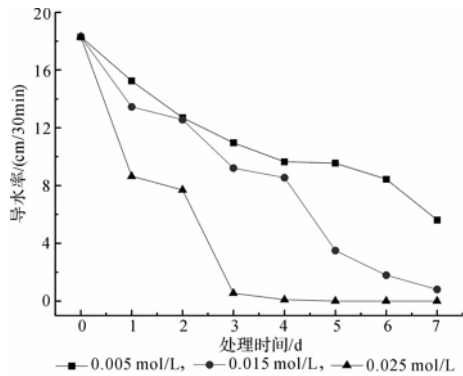


图5 不同处理条件对PP分离膜导水性的影响

由图5可知,当HCl的浓度为0.005、0.015 mol/L和0.025 mol/L对PP分离膜进行处理时,均对膜的导水率影响较大,并且随着酸浓度的升高,导水率劣化明显。0.005 mol/L的盐酸处理7 d后,导水保持率仅为30.66%,然而0.025 mol/L的盐酸处理1 d后,膜的导水性即大幅下降,处理3 d后,导水性消失。

研究表明聚丙烯膜导水高度的影响因素主要有两个:一是膜内毛细管半径的大小;二是毛细管壁与水的界面张力<sup>[10]</sup>。因此PP分离膜导水性的变化可能与膜表面的形态结构与膜厚度的变化有关。一方面,由图1(b)、(c)和(d)可知,经过酸处理后膜表面的粗糙度增加,影响水分与膜的接触;另一方面,经过酸处理后,膜的厚度逐渐增加,膜内部毛细管的半径增大,直接阻碍水分在膜内沿毛细管发生的芯吸效应,最后将影响分离膜的导水性。由图2可知,0.025 mol/L的HCl处理分离膜3 d后,膜的厚度达到最大值,而此时膜的导水性基本消失。

## 2.6 孔径变化

图6为不同HCl浓度下,PP分离膜的平均孔径随处理时间的变化规律。随着处理的进行,PP分离膜的平均孔径逐渐降低,并且随着HCl浓度的升高,这种变化更为明显。由图6可知,经过0.005 mol/L

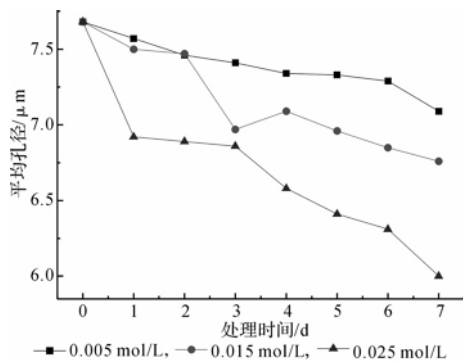


图6 不同处理条件对PP分离膜平均孔径的影响

的HCl处理后,膜的平均孔径下降缓慢,经过7 d后膜的平均孔径降低了7.68%,然而,0.025 mol/L的HCl处理浓度,膜的平均孔径明显下降,处理1 d后,平均孔径减小了9.90%,处理7 d后,平均孔径的保持率仅为78.12%,说明分离膜的孔径对高浓度的盐酸比较敏感。

经过酸处理后,膜表面出现了部分刻蚀(如图1),表面的微孔明显增多,同时经过酸处理后,膜的厚度增加(如图2),膜内部纤维之间也可能出现许多微孔,二者综合作用,导致膜内部微孔的个数增加,最终使膜的平均孔径随着处理时间的增加,逐渐减少。

## 2.7 透气率

图7为不同浓度的HCl处理下,PP分离膜的透气率与处理时间的关系。PP分离膜经不同浓度的HCl处理后,透气率均有不同程度的增大。随着处理时间的延长以及酸浓度的增大,分离膜的透气率均呈现增高的趋势。对比图7中三条曲线可知,HCl浓度的变化对膜透气率的影响主要表现在最初的4 d。继续延长处理时间,虽然膜的透气率仍有增高,但受酸浓度的影响很小。

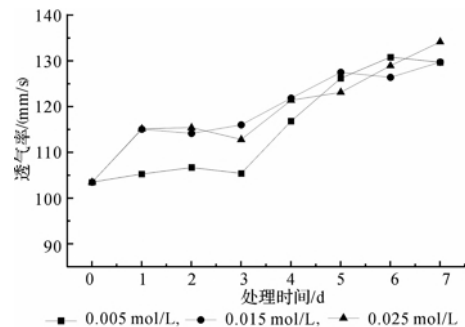


图7 不同处理条件对PP分离膜透气率的影响

PP分离膜透气率的增加可能与膜厚度和孔隙个数的增加有关,一方面,由图6可知,分离膜内部孔径个数随着处理的进行逐渐增加;另一方面,分离膜的阻力随着厚度的增加逐渐增大,但分离膜的透气率逐渐增加。这充分说明分离膜内部孔隙的个数对其透气率具有显著的影响。但是在处理过程中HCl的浓度对膜透气率的影响主要体现在最初的4 d,这与膜厚度和平均孔径的变化规律不一致,具体原因有待进一步研究。

## 3 结论

a) 经过HCl处理后,膜表面逐渐被刻蚀,并且刻蚀的程度随着HCl浓度的增加而恶化。0.005 mol/L的HCl处理1 d后,分离膜的厚度达到最大

值增加了 13.49%, 而 0.015 mol/L 和 0.025 mol/L 的 HCl 处理 3 d 后, 其厚度达到最大值, 较原样分别增加了 14.79%、19.30%, 断裂强度分别下降了 6.46% 和 7.29%, 接触角分别达到了 96.59° 和 93.16°, 并且导水率分别下降了 49.67% 和 96.99%, 此时膜基本上失去使用价值。

b) 分离膜透气率的变化规律与厚度和平均孔径的变化规律不一致, 具体的原因还需要进一步研究。

c) PP 分离膜重复使用性较差, 在储存的过程中, 应避免酸性液体长期浸泡分离膜。

#### 参考文献:

- [1] 金万慧, 蒋义赏, 马慧, 等. 聚丙烯固液分离膜超熔点成型工艺及性能[J]. 纺织学报, 2012, 33(9): 15-19.
- [2] Sousa Coutinho J. The combined benefits of CPF and RHA improving the durability of concrete structures[J]. Cement and Concrete Composites, 2003, 25(1): 51-59.
- [3] 杨书祥. 关于桥梁水泥混凝土构件腐蚀机理分析[J]. 交通世界: 建养机械, 2009, 11(6): 218-210.
- [4] 王晨飞, 牛荻涛. 聚丙烯纤维混凝土的耐久性试验研究[J]. 混凝土, 2011(10): 82-84.
- [5] 解红连. 浅谈混凝土桥梁腐蚀防护措施[J]. 建筑与工程, 2008(8): 85-86.
- [6] 薛朝华, 尹伟, 贾顺田. 纤维基超疏水功能表面制备方法的研究进展[J]. 纺织学报, 2012, 33(4): 146-152.
- [7] 张遵乾, 李慧剑, 梁希, 等. 浸泡腐蚀对 HGB/EP 复合材料力学性能的影响[J]. 燕山大学学报, 2011, 35(5): 440-444.
- [8] 沈阳楠, 陈海涛. PP 材质在各种环境条件下腐蚀机理的探讨[J]. 浙江工学院学报, 1984(3): 15-21.
- [9] Levkin P A, Svec F, Frechet J M. Porous polymer coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19: 1993-1998.
- [10] 程春组. 聚丙烯的亲水改性及表征[D]. 兰州: 西北师范大学, 2009.

## The Impact of Acid Corrosion on Structure and Property of Polypropylene Asymmetric Solid-Liquid Separation Membrane

QIN Yong-rui<sup>1</sup>, LOU Tian-liang<sup>2</sup>, CHEN Xue-fei<sup>1</sup>, ZHANG Ming-yu<sup>1</sup>, HU Guo-liang<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Urban Infrastructure Development Co., Ltd., Hangzhou 310006, China)

**Abstract:** After hydrochloric acid corrosion of PP separation membrane, the change laws of various properties of the separation membrane at different treatment concentrations are gained. The results show that the wettability of the membrane surface disappeared after it is treated by hydrochloric acid for 1 day; the retention rates of the membrane's hydraulic conductivity are 50.33% and 3.01% respectively after it is treated for 3 days by 0.015 mol/L and 0.025 mol/L hydrochloric acid; and at this point, the membrane thickness reached the maximum value and respectively increases by 14.75% and 19.30%; the breaking strength respectively declined by 5%, 8.54% and 12.19% and the average pore diameter respectively declined by 7.68%, 11.98% and 21.88%, after it is treated for 7 days by the hydrochloric acid at 0.005 mol/L, 0.015 mol/L and 0.025 mol/L; the contact angle and permeability of the membrane are insensitive to variations in the concentration of hydrochloric acid.

**Key words:** PP separation membrane; acid treatment; structure; property

(责任编辑: 许惠儿)