

聚乳酸吸油材料改性方法研究现状

冯 莲, 本德萍*, 匡坤斌, 岳甜甜, 贾良盛, 何欢欢

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:为制备超疏水聚乳酸吸油材料, 研究分析了目前使用较多的聚乳酸超疏水改性的方法, 结果表明: 静电纺丝法降低了纤维的细度, 提高了聚乳酸纤维膜的疏水性, 达到了超疏水性, 但由于其较低的工艺生产量和高电压的安全隐患, 商业化应用受到了限制。相分离法通过溶剂挥发两相分离, 最终获得聚乳酸超疏水表面, 利用该方法可以控制材料孔径而改变材料性能, 但制备工艺条件苛刻, 批量化生产难度大。涂层法可以形成均匀的涂层, 操作简便, 设备简单, 适合于大规模批量生产, 也可用于实验室, 但部分溶剂会对环境产生一定的污染。

关键词:聚乳酸; 改性方法; 超疏水性能; 吸油材料

中图分类号: TS195.6

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2020)03-0001-04

面对日渐增加的资源压力、海洋溢油事件频发的现状, 研究者们开始着手研究性能更佳的吸油材料^[1]。目前石油资源的回收, 主要采用吸油材料进行油水分离, 常用的吸油材料主要有天然有机吸油材料、合成有机吸油材料和无机吸油材料^[2]。有机合成类纤维具有突出的吸油性能, 但生产工艺较复杂、成本相对较高, 特别是缺乏生物降解性; 无机吸油材料, 如二氧化硅、沸石、粘土多为疏松多孔结构或粉状颗粒形态^[3], 价格相对比较便宜且吸油速率较快, 但选择性较差、饱和吸附量低; 天然有机纤维吸油材料廉价易得, 可生物降解, 具有一定的吸油力, 但因同时吸水, 导致吸油量低、漂浮性差^[4], 需要进一步改性获得更佳的性能。

聚乳酸纤维具有良好的生物可降解性, 是一种公认的环境友好型材料^[5]。其对水上浮油的吸收效率较高, 内部蓬松的结构使其具有良好的吸油性能, 吸油量大, 但保油性较差; 具有极佳的亲油疏水性, 经实验测定, 聚乳酸其流延成膜的接触角为 103° , 是制备吸油材料的首选, 由于聚乳酸两边接有一羟基和一羧基^[6], 使其具有略微的亲水性, 表面存在孔洞或裂缝, 使 PLA 很容易形成毛细管效应从而表现出芯吸和扩散现象^[7], 使之具有一定的吸水性能。为了获得性能更佳的吸油材料, 需对其进行超疏水改性处理。

目前, 聚乳酸超疏水改性的方法主要有静电纺丝

法改性、涂层改性、相分离改性、溶胶-凝胶改性等方法^[8-9]。本文对不同的改性方法进行了分析研究, 对比了各种方法改性之后聚乳酸性能的变化。

1 静电纺丝改性聚乳酸

静电纺丝法是将聚乳酸溶解于适当的溶剂中经过磁力搅拌器搅拌一定时间制得纺丝原液, 设定合适的纺丝压力等参数, 而后将纺丝原液置于高压静电场中, 此时带电的聚合物液滴被高速拉伸形成细流, 并经过溶剂挥发形成纳米纤维^[10], 大大降低了纤维的细度, 部分制得的纤维膜表面分布有空洞, 提高了聚乳酸纤维膜的疏水性, 大部分达到了超疏水性。

孟琳琳等^[11]将一定质量的 PVA 溶解于二甲基亚砜中获得芯层溶液, 将不同质量的聚乳酸分别溶解 10 ml N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 与二甲基甲酰胺 (DCM) 的混合溶液中获得皮层纺丝液, 利用静电纺丝仪制得 PLA 纳米纤维膜、PLA/PVA 皮芯纳米纤维膜和多孔中空 PLA 纳米纤维膜 3 个试样, 采用接触角仪分别测试这 3 种试样的静态接触角, 通过对比得出多孔中空 PLA 纳米纤维膜材料拒水、表面微孔的中空结构, 大大提高了聚乳酸的亲油性, 接触角达到 136.9° 。

李璐璐^[12]以一定质量的聚乳酸颗粒为原料, 将聚乳酸在 DCM 与 DMSO 的共混溶剂中溶解, 经过磁力搅拌器搅拌制得纺丝原液, 利用静电纺丝机器在不同纺丝电压下获得聚乳酸纳米纤维膜。采用 OCA15EC 型接触角仪测量样品静态接触角, 发现在纺丝电压为 15 V 的条件下静态水接触角最大, 最大值为 137.2° , 明显高于流延成膜的水接触角 103° , 大大提高了聚乳

收稿日期: 2019-12-31

基金项目: 国家级大创项目“超疏水聚乳酸非织造生物吸油材料的研究” (201910709025)

作者简介: 冯 莲 (1997-), 本科学历, 研究方向为非织造功能材料, E-mail: 2500731846@qq.com。

* 通信作者: 本德萍 (1964-), 副教授, 研究方向为非织造功能材料, E-mail: xfbdp@163.com。

酸的疏水性。

吕菊等^[13]将干燥后的聚己内脂颗粒和左旋聚乳酸颗粒各按质量比为1:1的比例将二者同时溶解在39 ml的二氯甲烷溶剂中,配置成质量分数为7%的纺丝液,用保鲜膜密封后将其置于冰箱内待其完全溶解,然后利用静电纺丝仪进行纺丝,制备纤维膜。通过静态接触角的测试,PLLA/PCL原料的接触角为68°,制备的纤维膜的接触角为141°,有部分样品的接触角大于150°,表现为超疏水的优良性能。

曹胜光等^[14]以聚乳酸为原材料,将其在DCM/DMF为3:1、4:1、6:1的混合溶剂中溶解以及在单DCM溶剂中溶解,利用静电纺丝法制备得到纳米孔结构聚乳酸超细纤维,利用扫描电镜法观察到当DCM/DMF为4:1时,纤维表面和内部有分布密集的多孔结构,并且测得表面接触角达到146.6°,使聚乳酸吸油倍率和吸油效率大大提高。

吴卫逢等^[15]以聚乳酸为原材料,超支化聚合物HBP为改性材料,溶解于不同质量分数的H₂O₁、H₂O₂、H₂O₃,利用静电纺丝技术获得了微纳米纤维,当H₂O₃的质量分数为8%时,此时纤维最细,测得的接触角最大,达到156°,显出高疏水性能。

孟鑫等^[16]将PLA与PSQ以50:1的比例充分混合,将其置于转矩流变仪样品池中反应8 min得到PLA-PSQ,以PLA与固载聚硅氧烷的PLA溶解于DCM/DMF的混合溶剂中制得纺丝原液1,将PLA溶解于DCM/DMF的混合溶剂中制得纺丝原液2。分别取一定量纺丝原液1、2利用静电纺丝仪制备PLA、PLA-PSQ串珠结构纤维膜、PLA/PSQ纤维膜。经过亲疏水性能测定得出3种纤维膜水接触角均能达到150°以上,而PLA-PSQ纤维膜的水接触角最高,表明串珠结构的形成能够有效地增加纤维膜表面的微纳结构,从而使水接触角增加。

2 涂层法改性聚乳酸

涂层法是制备合适的含有纳米二氧化硅等改性溶液,将制得的聚乳酸薄膜浸渍在这改性溶液中一定时间后烘干取出的一种方法,所用化学试剂偏多,对环境有影响。

王帆等^[17]通过引入疏水纳米二氧化硅增加表面的粗糙度,采用PCL/PLGA和疏水二氧化硅共溶剂电喷技术,制备出了具有凹凸微结构的可降解超疏水涂

层,当溶剂为三氯甲烷时得到的涂层表面的接触角最大,为147°。

叶文波等^[18]将聚乳酸溶解在氯仿溶剂中,搅拌后得到聚乳酸溶液,将不同浓度的疏水二氧化硅添加到溶液中,磁力搅拌后制得分散混合液。采用浸渍提拉成膜法,经过浸渍、提拉、干燥、升温、固化等达到均匀的PLA/SiO₂杂化涂层。采用接触角测定仪测定水静态接触角,在当颗粒浓度小于1.75%时,水静态接触角随着粒子浓度的增加呈现线性增长;在大于1.75%后,水的静态接触角开始减小,但在一定范围内水静态接触角不小于164°。

Kyong-Min等^[19]采用3D打印机制备聚乳酸样品,以二氧化硅纳米颗粒和2-丁酮(MEK)为浸涂原料,采用疏水气相法,通过将MEK融化聚乳酸表面将二氧化硅纳米粒子附着到3D打印样品表面,在室温下干燥12 h。干燥后将3D打印样品浸入乙醇中,用超声波清洁剂清洁,再干燥得到样品。通过对比普通制备的PLA表面和3D打印板表面的水接触角得出结论,普通制备的PLA表面经过一系列处理后,水接触角仅提高到114.1°,而3D打印大大提高了PLA的疏水性,水接触角高于150°。

3 相分离法改性聚乳酸

相分离法主要是利用一定量的溶剂与聚乳酸制成混合溶液,在一定的条件下发生反应后,溶剂挥发,形成两相分离,获得聚乳酸疏水表面。

潘莉莎等^[20]按一定配比准确称取聚碳酸亚丙酯(PPC)和聚乳酸(PLA),将PPC和PLA的混合物配制成质量分数为7%的四氢呋喃溶液。然后用旋涂仪将该溶液均匀涂布于玻璃基板上,使溶剂充分挥发后形成可降解塑料薄膜。最后再将其浸泡在一定温度的DMSO中一定时间后取出,自然晾干,制得可降解超疏水PLA塑料薄膜。实验得出,原料配比为PLA质量分数70%,DMSO处理温度为50℃,DMSO处理时间为25 min,是制得可降解超疏水PLA塑料薄膜最优的方案,其与水的接触角为155°,呈超疏水性。

孙中雪等^[21]将PLA溶解在1,4-二氧六环溶剂中,配制成浓度为0.1 g/ml的PLA溶液,室温下静置3~5 min,然后浸没在无水乙醇溶液进行相分离,形成微米纳米尺寸相复合的三维网状交联结构的片状吸油材料。然后将吸油材料放入40℃烘箱内干燥,得到具

有超疏水超亲油性质的 PLA 多孔吸油片。在空气中对其浸润性进行测量,其对水的接触角大于 150° ,对油的接触角接近 0° 。

GeunYeol 等^[22]为了获得透明的超疏水性膜,通过旋转涂布法或浸涂法将一系列具有不同 PLA 浓度和 PLA 与 PEO 比例不同的氯仿溶液涂布在载玻片上,氯仿的溶剂迅速蒸发,同时发生 2 种聚合物的相分离,在常温水中浸渍 20 s 左右,并在室温下干燥,获得了具有微米或半微米孔的 PLA 膜。经过试验测试得出无论采用浸涂还是旋涂,薄膜都可以获得良好的粗糙度,以 1.5% 的 PLA 浓度和 1:1 的 PLA/PEO 比例进行旋涂,然后在 PLA 上浸涂 PLA/PEO 溶液,获得光滑的半透明 PLA 膜,其接触角为 154.3° ,具有良好的疏水性能。

常亚芳等^[23]以左旋聚乳酸(PLLA)为基体,氯仿和二氯甲烷作为良溶剂,无水乙醇、乙酸乙酯、正丁酯分别与正丁醇为 2 种不良混合溶剂,运用相分离的方法,混合得到涂覆溶液,制备出 PLLA 超疏水薄膜,测试后其接触角高达 $(158.25 \pm 1.8)^\circ$,黏性较高,成膜特性得到了进一步的改善。

邱成华等^[24]采用液致相分离的方法制备聚乳酸多孔膜,采用溶液凝胶法将疏水改性后的二氧化硅气凝胶颗粒分散在凝固浴中,非溶剂诱导相分离制成三维多孔聚乳酸,然后在薄膜溶剂置换时将二氧化硅颗粒附着在薄膜上,干燥后得到具有超疏水特性的聚乳酸多孔薄膜。试验测试结果表明,涂覆改性后聚乳酸薄膜表面的微纳米级的粗糙结构变得更加均匀致密,并且发现随着二氧化硅气凝胶的含量增多,聚乳酸表面的微纳米级的粗糙结构变得更加致密,聚乳酸薄膜超疏水特性越明显。二氧化硅气凝胶质量分数为 0.5% 时制得的复合材料具有优异的超疏水性能,并且浸入正己烷后测得表面油中水滴的接触角为 155° ,表现出优异的超疏水性。

4 其他方法

邱丽清等^[25]用溶液共聚法和溶胶-凝胶法,以聚乳酸、氯仿和 γ -MPS 为原料,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,混合制备一定浓度的接枝共聚物混合液,随后加入不同质量分数的纳米二氧化硅,得到水解的甲基丙烯酸酯氧基丙基三甲氧基硅烷/二氧化硅涂层,经过工艺优化后,采用 SL200 型接触角仪测试其接触角,该涂

层的接触角最大为 152° ,大大提高了其疏水性。

PihuiPi 等^[26]将三乙氧基乙烯基硅烷(VTES, 98%)与水混合搅拌后加入氢氧化铵(25%)反应,通过离心和超声搅拌使其分散在乙醇中,然后在真空中蒸发液体获得含有乙烯基的二氧化硅颗粒。然后将乙烯基的二氧化硅颗粒分散在乙醇中,并使用 TritonX-100 作为表面活性剂,2-羟基-2-甲基-苯乙酮作为光引发剂,将 PLA 织物浸入分散有二氧化硅颗粒的乙醇中,通过 UV 照射器的 UV 照射能量照射湿织物,引起乙烯基颗粒与 PLA 织物之间的光接枝反应。通过试验测得经颗粒处理和紫外线辐射的 PLA 织物的水接触角为 150° ,表现出超疏水的表面性能。

5 结语

通过对聚乳酸改性的不同方法进行了归纳,静电纺丝制得的纳米纤维膜比表面积大,孔隙率高,疏水性能较好,但其制备成本高,效率低,目前处于实验阶段。相分离法操作简单易行、原材料价格合理,但伴随着较为复杂的化学反应,目前处于实验阶段。涂层法较为简单,相较于前 2 种方法较为成功,但使用了较多的化学试剂,对环境造成了一定影响。总体来说,聚乳酸纤维的超疏水改性目前大多处于实验室阶段,还难以满足工业生产的要求,无论是成本还是工艺流程方面都需要进行进一步研究和探索。

参考文献:

- [1] 宫玉辉,李萌,田雪峰,等.用于溢油吸附的生物基气凝胶研究进展[J].辽宁化工,2019,48(3):254-256.
- [2] 张庆范,安伟,赵建平,等.溢油吸附材料研究进展[J].化工新型材料,2019,47(8):28-33.
- [3] 杨双华,邵高聳,卢林刚.常见吸油材料的研究进展及展望[J].应用化工,2019,48(4):926-931.
- [4] 杜卫宁,韩晓娜,李正军,等.天然有机纤维吸油材料的结构特点及其功能化改性技术的研究进展[J].功能材料,2015,46(18):18 016-18 022.
- [5] 郭永诗,骆旭晖,张齐婷,等.熔喷吸油材料的研究进展和现状[J].轻工科技,2017,33(8):114-115.
- [6] 朱树平.聚乳酸纤维的结构性能和应用前景[J].广西轻工业,2011,27(3):108-109.
- [7] 熊葳.聚乳酸纤维的结构与性能[J].现代丝绸科学与技术,2010,25(3):36-40.
- [8] 吕素真,苏东晓,程红玉.超疏水亲油材料研究进展及其在油水分离中的应用[J].净水技术,2018,37(S1):101-105.

- [9] 刘 昊.多孔柔性材料的超疏水改性及其油水分离效果研究[D].天津:天津大学,2018.
- [10] 李 芳,李其明.静电纺丝法制备超疏水微纳米纤维的研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2018,38(4):1-9.
- [11] 孟琳琳.多孔中空聚乳酸纳米纤维制备及疏水亲油性研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2018.
- [12] 李璐璐.静电纺聚乳酸基纳米纤维吸油材料制备及性能研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2019.
- [13] 吕 菊.液喷纺丝法制备纳米纤维复合膜及其吸油性能研究[D].海口:海南大学,2018.
- [14] 曹胜光,胡炳环,刘海清.静电纺制备纳米孔结构聚乳酸(PLLA)超细纤维[J].高分子学报,2010,(10):1 193-1 198.
- [15] 吴卫逢.熔体静电纺丝超细纤维及溢油处理应用研究[D].北京:北京化工大学,2015.
- [16] 孟 鑫,谈书航,曹齐茗,等.基于静电纺的超疏水超亲油串珠结构聚乳酸薄膜的制备及性能研究[J].中国塑料,2019,33(4):52-57.
- [17] 王 帆.术后修复用防粘连膜的超疏水表面改性及性能评价[D].上海:东华大学,2019.
- [18] 叶文波.基于二氧化硅的超疏水杂化涂层的制备与性能[D].福州:福建师范大学,2012.
- [19] LEE K M, PARK H, KIM J, *et al* .Fabrication of a superhydrophobic surface using a fused deposition modeling (FDM) 3D printer with poly lactic acid(PLA) filament and dip coating with silica nanoparticles[J]. Applied Surface Science,2019, 467:979-991.
- [20] 潘莉莎,李 洁,吴 迪,等.可降解超疏水聚乳酸塑料薄膜的制备及性能研究[J].功能材料与器件学报,2012,18(2):97-102.
- [21] 孙中雪.生物可降解材料 PLA 在油水分离方面的研究与应用[D].长春:东北师范大学,2013.
- [22] BAE G Y, JANG J, YEONG Y G, *et al* .Superhydrophobic PLA fabrics prepared by UVphoto-grafting of hydrophobic silica particles possessing vinyl groups[J].Journal of Colloid and Interface Science,2010,344(2):584-587.
- [23] 常亚芳.不良溶剂辅助相分离法构建多尺度的聚 L-乳酸超疏水表面[D].郑州:郑州大学,2016.
- [24] 郎咸华.气凝胶复合材料的制备以及性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2018.
- [25] 邱丽清.基于聚乳酸接枝共聚物及其纳米杂化物疏水涂层表面结构的调控[D].福州:福建师范大学,2015.
- [26] PI P, MU W, FEI G, *et al* .Superhydrophobic film fabricated by controlled microphase separation of PEO-PLA mixture and its transparence property[J].Applied Surface Science,2013,273:184-191.

Research Status of Modification Methods of Polylactic Acid Oil Absorbing Materials

FENG Lian, BEN De-ping*, KUANG Kun-bin, YUE Tian-tian, JIA Liang-sheng, HE Huan-huan
(School of Textiles and Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to prepare superhydrophobic PLA oil absorbing materials, the methods of superhydrophobic modification of PLA were studied and analyzed. The method of electrospinning greatly reduced the fitness of fiber, improved the hydrophobicity of PLA fiber membrane, and most of them were superhydrophobic. However, due to its low production capacity and high voltage safety hazards, the commercialization of this method was limited. The superhydrophobic surface of PLA was obtained through the two-phase separation of solvent volatilization. Using the phase separation method, the material pore diameter could be directly controlled to change the material performance, but the preparation process condition was harsh, the operation was complex, and the batch production was difficult. The coating method could form uniform coating, which was easy to operate. It was suitable for mass production and laboratory, but some solvents would pollute the environment.

Key words: polylactic acid; modification method; superhydrophobic property; oil absorption material

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021