

相分离法制备聚碳酸酯/聚乳酸复合微球与调控

邱丽清*, 刘杭忠, 刘俊劭

(武夷学院生态与资源工程学院, 福建省竹材工程技术研究中心,

福建省生态产业绿色技术重点实验室, 武夷山 354300)

摘要:聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)及三氯甲烷(CHCl_3)混合作为油相, 聚乙烯醇(PVA)溶液作为水相, 通过相分离法制备 PC/PLA 复合微球。研究 CHCl_3 浓度、水油比、PVA 质量分数及 PC/PLA 质量比对形成的 PC/PLA 复合微球形貌、结构的影响。实验结果表明:最佳的相分离实验条件为 CHCl_3 浓度为 2g/mL、水油比为 4:1、PVA 质量分数为 1% 及 PC/PLA 质量配比为 1/1 时通过 SEM 观察到粒径分布均匀、规则、光滑的复合微球。在适宜的条件下, PC 和 PLA 分子链间作用力相当, 扩散能力强, 协同一致地结晶, 促进成核-结晶而制备 PC/PLA 复合微球。

关键词:聚碳酸酯; 聚乳酸; 复合微球; 相分离

在工业日新月异发展的同时, 必然带来影响和污染环境、水体的工业废水, 通常来说它们的成分很复杂, 但以有机物(如芳烃、杂环)为主, 且有毒性。研究者们提出各式各样的处理方法, 如化学沉淀、膜分离, 但吸附法最为简单、安全和有效^[1,2]。吸附性能通常是因为比表面积大引起的物理吸附或表面官能团的特殊性带来的化学吸附。其中, 活性炭因比表面积大发生的就是物理吸附; 高分子材料本身或经表面修饰后会有可发生化学作用的官能团, 而形成化学吸附。其中, 由高分子材料制备而来的聚合物微球便是一种很好的吸附剂。聚合物微球的生成主要在于它的结晶性, 而这一般发生在玻璃化温度和熔融温度之间。但为了有高吸附性和使用重复性, 要求有良好的机械性能。通过相分离法已成功地制备出许多聚合物微球, 有很好的应用, 如使用淀粉微球作为吸水剂^[3]和改性壳聚糖微球作为染料废水吸附剂^[4]。

聚碳酸酯和聚乳酸的分子链上都含有大量的羧基和羟基, 而这些基团与许多工业废水成分保持良好的亲和性, 可以通过氢键、范德华力等发生吸附作用。但单独的聚碳酸酯或是聚乳酸都无法做到以上效果。其中, 聚乳酸是一种半结晶型聚合物, 一定的条件下可以发生聚合物在 T_g 和 T_m 间的结晶析出形成聚合物微球, 但它本身脆性大, 机械性能不佳, 不足以支撑它对工业废水的吸附能力; 而聚碳酸酯本身为无定形, 按照以上条件它是无法独立结晶而形成聚合物微球, 但它的结构中含有苯环, 机械强度良好^[5,6], 在一定程度上可以弥补 PLA 的缺点, 一定程度上改善对方的性能、发生部分取代, 起协同作用, 从而表现出良好的综合性能^[7]。聚碳酸酯和聚乳酸间主要通过对方羟基和羧基的相互作用和发生酯交换反应, 从而形成相容性良好的 PC/PLA 复合材料。Hedayati^[8]和 Qu 等^[9]将 PC 和 PLA 共混制备高分子共混物, 表现出良好的机械性能。本文以聚碳酸酯(PC)和聚乳酸(PLA)为制备聚合物微球的研究对象, 利用相分离法制备 PC/PLA 复合微球, 研究了溶剂浓度、水油比、水相溶液及 PC/PLA 质量配比对所制备的复合微球形貌结构的影响, 包括微球形状、尺寸、数目及其分布等。

1 实验部分

1.1 实验试剂

聚碳酸酯(PC, 7022IR), 日本三菱公司; 聚乳酸(PLA, 4032D), NatureWorks 公司, 100℃干燥后使

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.07.008

收稿:2020-04-16;修回:2021-01-22;

基金项目:福建省中青年教师教育科研项目(JAT190764), 福建省自然科学基金项目(2018J01518);

* 通讯联系人:邱丽清, 女, 博士在读, 讲师, 主要从事生物质资源和高分子材料的研究与应用。E-mail: wuyi_qlq@163.com.

用。三氯甲烷(CHCl_3)、聚乙烯醇(PVA),十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、二合水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),分析级,上海国药试剂厂。

1.2 实验过程

1.2.1 PC/PLA 油相溶液制备 室温下,PC 与 PLA 按不同质量配比混合,并溶于不同浓度的 CHCl_3 溶剂中,磁力搅拌若干小时,使聚合物完全溶解,制得 PC/PLA 油相溶液。PC/PLA 质量配比分别为 3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3, CHCl_3 的浓度分别为 1g/mL、2g/mL、4g/mL、6g/mL、8g/mL,详见表 1。

表 1 不同条件的 PC/PLA 复合微球制备
Table 1 PC/PLA composite microsphere of different CHCl_3 concentration

编码	PC/PLA	CHCl_3 浓度/(g•mL ⁻¹)	水油质量比	PVA 质量分数/%
A ₁	1 : 1	1	4 : 1	1
A ₂	1 : 1	2	4 : 1	1
A ₃	1 : 1	4	4 : 1	1
A ₄	1 : 1	6	4 : 1	1
A ₅	1 : 1	8	4 : 1	1
B ₁	1 : 1	2	2 : 1	1
B ₂	1 : 1	2	3 : 1	1
B ₃	1 : 1	2	5 : 1	1
C ₁	1 : 1	2	4 : 1	0.2
C ₂	1 : 1	2	4 : 1	0.5
C ₃	1 : 1	2	4 : 1	1.2
C ₄	1 : 1	2	4 : 1	1.5
D ₁	3 : 1	2	4 : 1	1
D ₂	2 : 1	2	4 : 1	1
D ₃	1 : 2	2	4 : 1	1
D ₄	1 : 3	2	4 : 1	1

注:A₁-A₅、B₁-B₃、A₂、C₁-C₄、A₂ 及 D₁-D₄、A₂ 分别表示 CHCl_3 浓度、水油比、PVA 质量分数及 PC/PLA 质量配比等变量。

1.2.2 PVA 水相溶液制备 将 PVA 与蒸馏水混合,搅拌并水浴加热至 95℃,控制转速在 300r/min 左右,待完全溶解后冷却至 30℃,待用。PVA 质量分数分别为 0.2%、0.5%、1%、1.2%、1.5%,详见表 1。

1.2.3 PC/PLA 复合微球的制备 将油相和水相溶液混合,磁力搅拌 2h,完全复合,水相和油相的质量配比分别为 2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1(见表 1)。温度升高至 CHCl_3 沸点,使 CHCl_3 挥发, CHCl_3 完全挥发后,将制备好的 PC/PLA 复合溶液用 100℃的热蒸馏水多次洗涤,得到 PC/PLA 复合微球,45℃下真空干燥。

1.3 测试与表征

采用 VEGA3 SBH 型扫描电子显微镜(SEM,捷克)对 PC/PLA 复合微球进行微观形貌结构表征;选择 XPert Pro MPD 型粉末 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司)进行样品结构分析,Cu K_α 辐射, $\lambda=0.15418\text{nm}$,工作电压 40kV,电流 40mA,扫描范围 5°~80°,扫描速度 10°/min;采用 822e 型差示扫描量热仪(DSC,瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行 DSC 曲线测试和分析,样品 5~10mg,设定升温速率 10℃/min,扫描温度 30~280℃。

2 结果与讨论

2.1 不同条件下制备 PC/PLA 复合微球

2.1.1 CHCl_3 浓度的影响 不同 CHCl_3 浓度下形成的 PC/PLA 复合微球形貌图见图 1。热力学不稳定下,PC/PLA 聚合物分子形成的油相与 PVA 水溶液水相发生成核-增长相分离,形成球形颗粒的分散

相。微观的解释是聚合物分子链进行紧密规整的堆积排列形成晶核, 然后进行有序规整折叠排列结晶。溶解 PC/PLA 的溶剂三氯甲烷浓度对复合微球的数目、尺寸及规则影响重大。从结果上看, 一定范围内随着 CHCl_3 浓度的提高(A_1 - A_2), 形成的都是规则的球状微球、直径变小(小于 $50\mu\text{m}$)、尺寸分布较窄。原因是聚合物和 CHCl_3 都是极性, 适合的配比下相互作用力强, 分子链扩散能力强, 利于成核-增长相分离过程中均一、窄分布的微球形成。继续增大 CHCl_3 浓度(大于 2g/mL), 则会形成粘连、不规则、破乳的微球甚至大大减少微球数目。

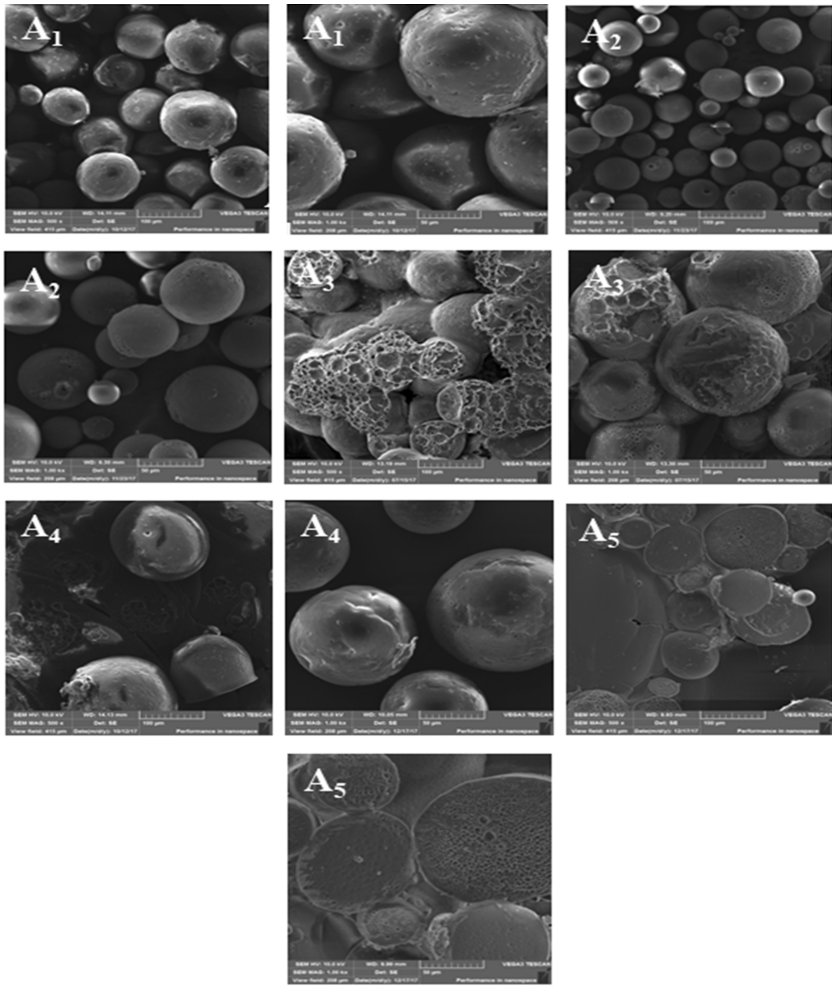


图 1 不同 CHCl_3 浓度的 PC/PLA 复合微球 SEM 图

Figure 1 PC/PLA composite microsphere SEM image of different CHCl_3 concentration
(other factors: water/oil mass raio 4 : 1, PVA mass fraction 1%, PC/PLA mass ratio 1/1)

2.1.2 水油比的影响 不同水油比, 包括 2 : 1、3 : 1、4 : 1、5 : 1 下 PC/PLA 复合微球形貌图如图 2 所示。整体上, 水相用量大于油相, 呈现的是水包油体系, 油相中 PC/PLA 聚合物分子的成核-结晶过程与其分子链排列、堆积速率有关, 而这个速率受水相与油相的配比影响。随着水油比的增大, PC/PLA 混合物的分子链活动容易, 扩散能力增强, 可以更大程度上占据对方的自由体积, 促进成核-结晶速率加快, 形成无粘连、规则、分布均匀的复合微球。但水油比过大时, 致使形成的微球破乳, 最终只能得到少许小尺寸的微球。

2.1.3 PVA 质量分数的影响 图 3 为不同 PVA 质量分数(C_1 - C_4 及 A_2)下 PC/PLA 复合微球的 SEM 图。PVA 是一种亲水型的聚合物, 溶于水后形成水相, 但它的亲油端指向 PC/PLA 复合油相。随着 PVA

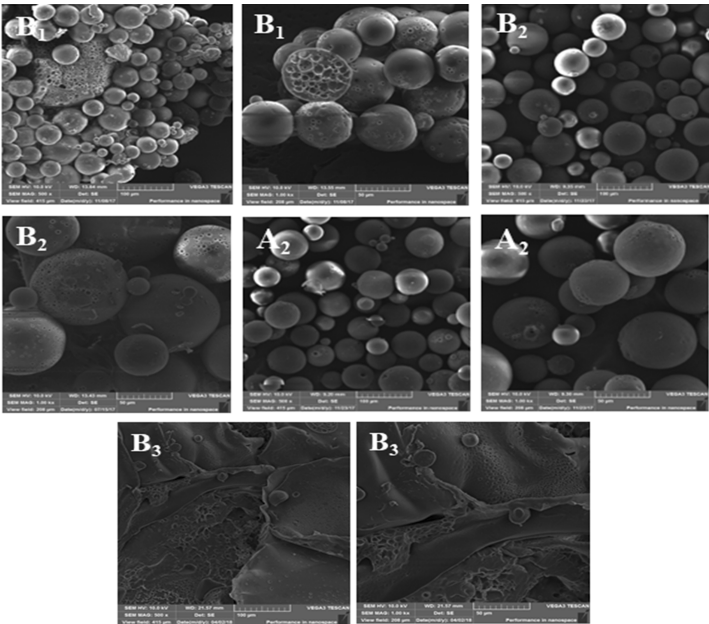


图 2 不同水油比的 PC/PLA 复合微球 SEM 图

Figure 2 PC/PLA composite microsphere SEM image of different water/oil mass ratio
(other factors:CHCl₃ concentration 2g/mL, PVA mass fraction 1%, PC/PLA mass ratio 1/1)

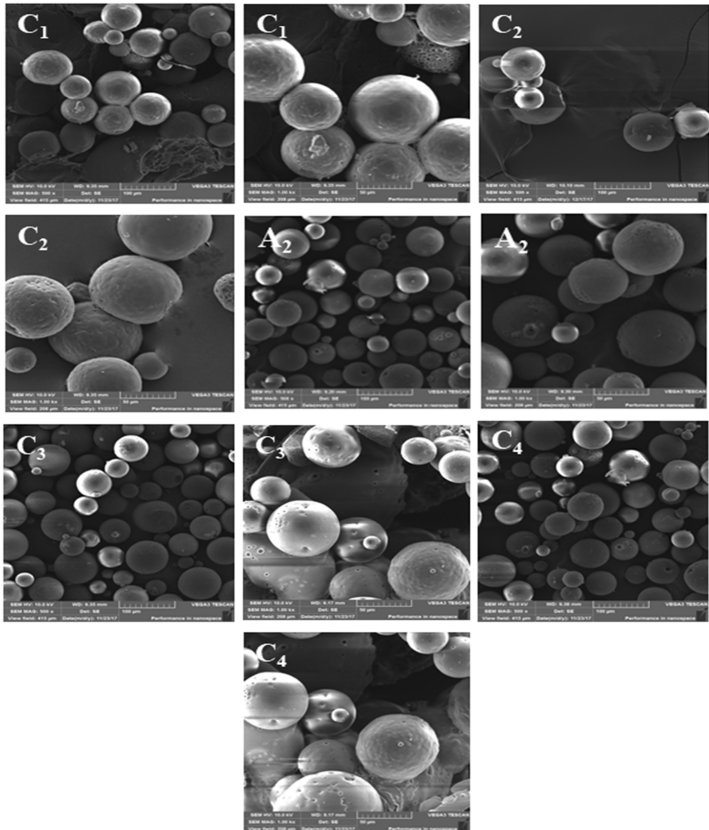


图 3 不同 PVA 质量分数的 PC/PLA 复合微球 SEM 图

Figure 3 PC/PLA composite microsphere SEM image of different PVA mass fraction
(other factors:CHCl₃ concentration 2g/mL, water/oil mass ratio 4 : 1, PC/PLA mass ratio 1/1)

质量分数的增加,会有更多的亲油端指向油相,降低表面张力,促进 PC/PLA 聚合物分子的分散、成核及结晶,从而得到数目增多、规则、均匀的微球。但 PVA 质量分数超过 1%时,微球数目的增加、直径和规则的变化均不大,因此选择 1%的 PVA。

2.1.4 PC/PLA 质量配比的影响 图 4 为不同 PC/PLA 质量配比(3 : 1、2 : 1、1 : 1、1 : 2、1 : 3)的复合微球形貌图。油相中 PC/PLA 聚合物的质量对比对形成微球过程中的成核-增长影响明显。当 PC 和 PLA 比例相当(1 : 1)时,可能由于高分子链间的相互作用相当^[10],形成粒径分布均匀、规则、光滑的复合微球。在 DSC 曲线上可以看出当 PC/PLA 为 1/1 时, PC/PLA 复合微球的玻璃化转变温度和熔点间的结晶峰最为明显(A₂)。若 PC 或 PLA 占比高时,结晶析出的成核生长过程速率不均匀,最终得到不规则、大尺寸或粘连的微球。另外,根据文献报道可知道纯 PLA 会在 19°左右出现宽而弱的 XRD 衍射结晶峰^[11]。从 XRD 曲线可看出,PC/PLA 复合微球在 14.96°、16.88°、19.13°、22.25°处出现 4 个特征衍射峰,虽然 PC 本身是不结晶的,但 PC 和 PLA 复合后发生羟基和羧基间的相互作用和酯交换作用,从而促进 PC/PLA 复合物的结晶。

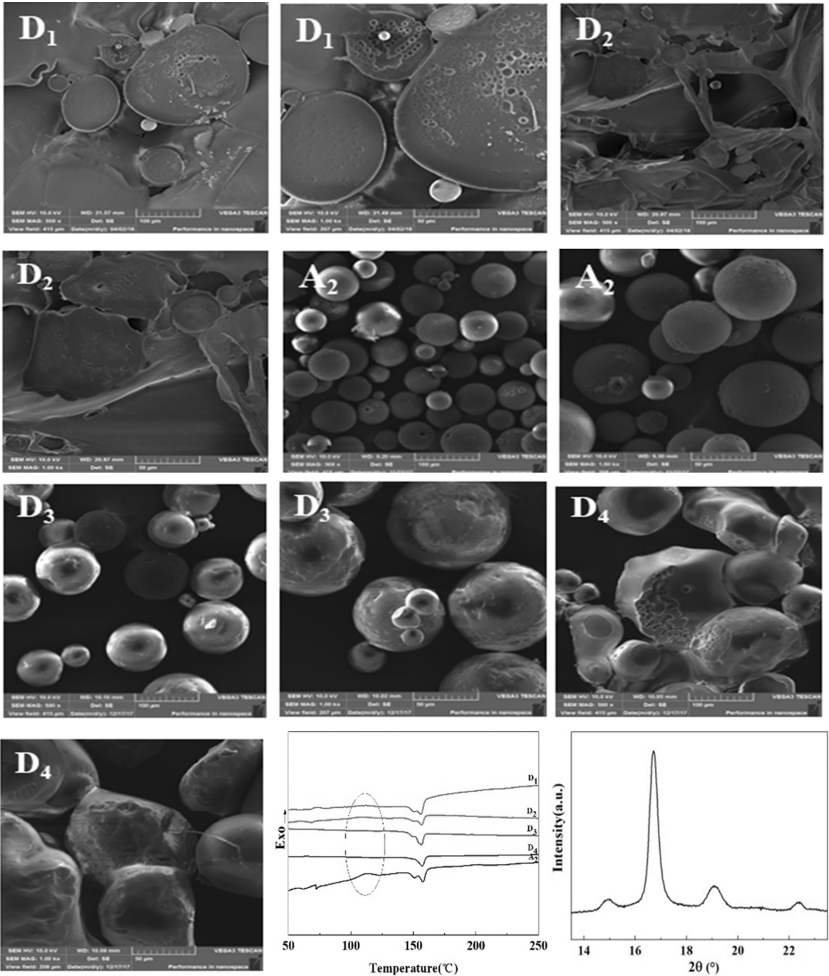


图 4 不同 PC/PLA 质量配比的 PC/PLA 复合微球 SEM、DSC 和 XRD 曲线

Figure 4 SEM images, DSC and XRD curves of different PC/PLA mass ratio

(other factors: CHCl₃ concentration 2g/mL, water/oil mass ratio 4 : 1, PVA mass fraction 1%, apart from above, XRD of A₂)

3 结 论

以 PC 和 PLA 作为聚合物复合微球的制备原料,分别构筑油相与水相,采用相分离法获得 PC/PLA 复合微球,采用 SEM、DSC 和 XRD 对其形貌和结构进行表征与分析。最适宜的复合微球制备条件包括 CHCl₃ 浓度为 2g/mL,水油比为 4 : 1,PVA 质量分数为 1% 及 PC/PLA 质量配比为 1/1。一定浓度的 CHCl₃ 溶剂作用下,聚合物和 CHCl₃ 间的相互作用力强,分子链扩散能力强,利于成核-增长相分离过程,可形成均一、窄分布的微球,继续增大 CHCl₃ 浓度(大于 2g/mL),则会形成少量粘连、不规则、破乳的微球。随着水油比的增大,PC/PLA 混合物的分子链容易活动,扩散能力增强,可以更大程度上占据对方的自由体积,促进成核-结晶速率加快,形成无粘连、规则、分布均匀的复合微球。但水油比过大(大于 4 : 1)时,致使形成的微球容易破乳。PVA 质量分数的增加,导致表面张力降低,有利于规则、均匀的微球形成。只有当 PC 和 PLA 比例相当(1 : 1)时,分子链间的相互作用相当,才可抑制对方的单独结晶,使得协同一致地结晶,形成粒径分布均匀、规则、光滑的复合微球。

参考文献:

[1] Raza S, Yong X Y, Yang B W, Xu R W, Deng J P. ACS Sust Chem Eng,2017, 5:10011~10018.
[2] Li L, Chen R, Hu T L, Li Y F, Wang Q, He C Y. Microchem J,2019, 153:104524.
[3] 郭雅楠. 应用化工, 2016,45(6):1078~1080.
[4] 林越呈, 王宏鹏, 龚金炎, 杨俊兴, 胡升, 梅乐和, 黄俊. 高校化学工程学报, 2017, 31(2):470~476.
[5] Ghazzawi Y M, Osorio A F, Heitzmann M T. Constr Build Mater, 2020, 234:117889.
[6] Hazer S, Aytac A. Polym Compos, 2019,41(2):doi: 10.1002/pc.25471.
[7] Folkes M J, Hope P S. Chapman and Hall, London, 1993.
[8] Fatemeh H, Nasrin M G, Mahmood A G, Sara S, Naeimeh B L, Shahram M A, Javad M A, Seyed A M. Polym Adv Technol, 2020, 31:566~573.
[9] Qu Z H, Hua X Y, Pana X X, Bua J. Polym Sci:Series A, 2018, 60(4):499~506.
[10] 刘淑琼, 肖秀峰, 刘榕芳, 林月红, 钟章裕, 焦简金. 高等学校化学学报, 2011, 32: 372~378.
[11] Mohamed A M, Abd Elhamid M H. J Mater Res Technol, 2019, 8(2):2098~2106.

Preparation and Control of PC/PLA Composite Microsphere
via Phase Separation

QIU Li-qing* , LIU Hang-zhong, LIU Jun-shao

(College of Ecology and Resources Engineering , Fujian Provincial Bamboo Engineering Technology Research Center ,
Fujian Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology , Wuyi University , Wuyishan 354300, China)

Abstract: The mixture of Polycarbonate (PC), polylactic acid (PLA) and trichloromethane (CHCl₃) were accounted for the oil phase and polyvinyl alcohol (PVA) solution was acted as the aqueous phase, which were prepared by phase separation for PC/PLA composite microspheres. The factors of CHCl₃ concentration, water-oil ratio, PVA mass fraction and PC/PLA ratio on the morphology and structure were investigated. The results showed that the composite microspheres with small particle size, uniform distribution and surface are formed when the concentration of CHCl₃ was 2g/mL, water/oil mass ratio was 4 : 1, PVA mass fraction was 1% and PC/PLA mass ratio are 1/1. Under the appropriate conditions, PC and PLA intermolecular chains have the same intermolecular force and strong diffusion ability, and the PC/PLA composite microspheres are prepared by synergistic and consistent crystallization, which promotes nucleation-crystallization.

Key words: Polycarbonate; Poly(lactic acid); Composite microsphere; Phase separation