

竹纤维复合亲水膜的制备及性能研究

刘杭忠^{1*}, 邱丽清¹, 关怀民²

(1. 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; 2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

摘要:以碱处理的改性竹纤维(BF)、乳酸(LA)为反应原料, 制备 PLA-g-BF 接枝物。PLA-g-BF 接枝物分别与壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)为原料的体系进行复合, 制备竹纤维复合亲水膜, 探究了 CS(PVA)溶液质量浓度和 PLA-g-BF/CS(PVA)溶液质量比对所制备的竹纤维复合亲水膜的结构、拉伸强度、形貌、亲水性、附着力及降解性的影响。结果表明:CS 溶液质量浓度为 1/40(g/mL), 接枝物与 CS 溶液质量配比为 2:40 时, 膜的拉伸强度为 4.93MPa, 接触角为 72.9°, 硬度为 2H, 基本不降解;PVA 溶液质量分数为 7%, 接枝物与 PVA 溶液质量配比为 2:40 时, 膜的拉伸强度为 17.2MPa, 接触角为 53.2°, 硬度为 5H, 6 天内全部降解。

关键词:PLA-g-BF 接枝物; 聚乙烯醇; 壳聚糖; 亲水性

塑料工业的迅速发展带来了塑料制品的广泛应用, 但随之带来的环境污染也不可避免, 自然降解型高分子材料因此成为研究热点^[1]。竹纤维(BF)因其来源广泛, 是一种天然可持续再生的高分子资源, 有价格低廉、可生物降解等优点, 越来越受到人们的关注, 同时其表面富含羟基-亲水性的基团^[2,3]。乳酸(LA), 经脱水缩合可制得聚乳酸(PLA), 是一种非石油基的可生物降解树脂, 不需要任何媒介或催化剂的作用, 就能在短时间内被完全分解。PLA, 由玉米、淀粉及甜菜发酵得到的单体乳酸经熔融聚合而成, 性能优异, 但脆性大^[4]。可与竹纤维发生接枝反应的单体有很多, 但大多为乙烯基单体和脂肪族聚酯单体, 如王清岭^[1]、余方兵^[5]就用上述种类单体成功制备了竹纤维的接枝产物。

众所周知, 竹纤维和聚乳酸的优点很突出, 既可再生, 又可降解, 但它们的诟病就是材料的脆性较大。开发这些可降解聚合物的途径多种多样, 将其中两种或两种以上聚合物共混制备复合材料已成为当前的主要方法。本研究制备了竹纤维复合亲水膜, 首先制备了竹纤维接枝产物, 再引入壳聚糖(或聚乙烯醇), 将两者复合, 研究不同影响因素下复合膜的结构、形貌、力学性能、亲水性、附着力及降解性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

乳酸(LA, 含量 90%), 嘉祥县大海化工有限公司; 竹纤维(BF), 武夷学院院士工作站自制; 氢氧化钠(NaOH)、丙酮、壳聚糖(50~800mPa·s)、甘油、冰醋酸、十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)及二合水磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯、沪试; 聚乙烯醇 1788, 平均分子量 22000, 西亚试剂。

1.2 竹纤维复合膜的制备

1.2.1 PLA-g-BF 接枝物的制备 将 50g 竹纤维置于三口烧瓶中, 加入 300mL 氢氧化钠溶液, 在 75℃ 下进行碱处理 1h。碱处理结束后, 加入乳酸, 升温至 90℃, 循环水泵抽真空条件下边脱水边反应 9h, 获得 PLA-g-BF 接枝物。将产物经丙酮洗涤 5 次, 常温下晾干, 得到接枝物的接枝率为 75.7%。计算公式

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.005

收稿:2019-07-17; 修回:2019-11-29;

基金项目:福建省教育厅资助项目(JT180548), 福建省大学生创新训练项目(201810397039);

* 通讯联系人:刘杭忠(1989-), 男, 硕士研究生, 助教, 主要从事高分子复合材料的成型与加工和可再生生物质资源的利用。E-mail: fjnu304lab@163.com.

如下:其中 W_0 为竹纤维和乳酸(扣除含水量)的质量, W_i 为 PLA-g-BF 接枝物的质量。

$$W = [(W_i - W_0)/W_0] \times 100\%$$

1.2.2 不同浓度壳聚糖、聚乙烯醇溶液的制备 常温下,配制 8%的醋酸溶液,将 CS 溶于其中,分别配制浓度为 1/30、1/40、1/50、1/60 g/mL 的 CS 溶液。将 PVA 在 90℃ 条件下溶于水,分别配制浓度为 5%、7%、8%、10%的 PVA 溶液。

1.2.3 PLA-g-BF/CS 复合亲水膜的制备 按照表 1 的物料组成,将 PLA-g-BF 和 CS 溶液置于三口烧瓶中,在水浴锅中机械搅拌下常温复合 30min;升温至 60℃,加入交联剂甘油;升温至 80℃,搅拌回流 2h,冷却至室温获得 PLA-g-BF/CS,通过涂敷法将其涂至洁净的载玻片上,常温下晾干成膜。不同 PLA-g-BF 接枝物与 CS 溶液质量配比的复合亲水膜制备方法相同,其物料组成详见表 2。

表 1 不同 CS 溶液质量浓度的复合亲水膜

Table 1 Complex hydrophilic membranes with different CS solution mass concentration

序号	PLA-g-BF 接枝物(g)	CS 溶液(mL)	CS 溶液质量浓度(g/mL)
A ₁	2	40	1/60
A ₂	2	40	1/50
A ₃	2	40	1/40
A ₄	2	40	1/30

表 2 不同 PLA-g-BF/CS 溶液质量配比的复合亲水膜

Table 2 Complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-g-BF/CS solution

序号	PLA-g-BF 接枝物(g)	CS 溶液(mL)	CS 溶液质量浓度(g/mL)
A ₃	2	40	1/40
B ₁	2	60	1/40
B ₂	2	80	1/40
B ₃	2	100	1/40

1.2.4 PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的制备 PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的制备方法与 PLA-g-BF/CS 复合亲水膜的制备方法相同,不同浓度 PVA 溶液、不同 PLA-g-BF 接枝物与 PVA 溶液质量配比的 PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的物料组成分别见于表 3 和表 4。

表 3 不同 PVA 溶液质量分数的复合亲水膜

Table 3 Complex hydrophilic membranes with different PVA solution mass fraction

序号	PLA-g-BF 接枝物(g)	PVA 溶液(g)	PVA 溶液质量分数(%)
C ₁	2	40	5
C ₂	2	40	7
C ₃	2	40	8
C ₄	2	40	10

表 4 不同 PLA-g-BF/PVA 溶液质量配比的复合亲水膜制备

Table 4 Complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-g-BF/CS solution

序号	PLA-g-BF 接枝物(g)	PVA 溶液(g)	PVA 溶液质量分数(%)
C ₂	2	40	7
D ₁	2	60	7
D ₂	2	80	7
D ₃	2	100	7

2 测试与表征

用 AVATAR-330 型红外光谱仪(赛默飞)对竹纤维膜样品进行红外光谱测试;采用 VEGA 3SBH 型扫描电子显微镜(捷克泰思肯)对膜进行表面形貌分析;采用 AGS-X 系列电子万能试验机(岛津)进行拉伸性能测试;采用 JGW/360B 型(承德市成惠试验机有限公司)接触角仪进行接触角测试,连续测量 5 次(误差在 1.0°范围内);采用 DV-III 型旋转流变仪(BROOKFIELD)对涂膜前的溶液进行粘度测试;采用不同硬度值的铅笔进行膜硬度值测试;降解试验:首先用十二合水磷酸氢二和二合水磷酸二氢钠制备降解液;然后将薄膜(质量为 W_0)放入降解液,每隔一段时间取出,用滤纸吸干表面水分并冷冻干燥 24h,称重(质量为 W_t),计算公式如下:

$$W = [(W_t - W_0) / W_0] \times 100\%$$

其中, W 为降解率(%), W_t 为降解第 t 天后的样品质量(g), W_0 为样品初始质量(g)。

3 结果与讨论

3.1 接枝和复合反应机理

聚乳酸(PLA),本身是疏水性材料;竹纤维(BF),结构上富含羟基,具有亲水性。本实验中聚乳酸是经乳酸水溶液中乳酸上羟基(羧基)活性基团脱水缩合而来,其缩合聚合与接枝反应是同时进行。同时,在碱的作用下,活化了竹纤维,暴露出可反应的羟基基团,将竹纤维接枝到聚乳酸上(接枝率 75.7%)。另外,壳聚糖(CS)和聚乙烯醇(PVA)都是成膜性很好的材料,表面都富含羟基,易与 PLA-g-BF 发生复合反应,主要是发生了羟基与羧基间的脱水缩合反应^[6]。

3.2 红外光谱分析

图 1 为 BF、PLA 及 PLA-g-BF 接枝物的红外光谱曲线。图中曲线 I 上 3430cm⁻¹ 处为—OH 的伸缩振动宽强吸收峰,2950cm⁻¹ 为饱和烃 C—H 的伸缩振动吸收峰,1788.1cm⁻¹ 为竹纤维分子内氢键的振动吸收峰,1050cm⁻¹ 为 C—O 键的振动吸收峰;曲线 II 上 3430cm⁻¹ 为—OH 伸缩振动宽强吸收峰,2950cm⁻¹ 为 C—H 的伸缩振动吸收峰,1030.1cm⁻¹ 处为 C—O 键的振动吸收峰,1583.3cm⁻¹ 处出现乳酸的羧基振动吸收峰。PLA-g-BF 的红外光谱如曲线 III 所示,在 1688.5cm⁻¹ 处出现强的羰基振动吸收峰,1125.0cm⁻¹ 处有叠加后的 C—O 键的振动吸收峰,因接枝反应过程主要发生羟基、羧基等活性基团的反应,不断脱除小分子水,大量消耗了羟基基团,因此 3430cm⁻¹ 附近的一OH 伸缩振动峰强度大大减弱,甚至消失。

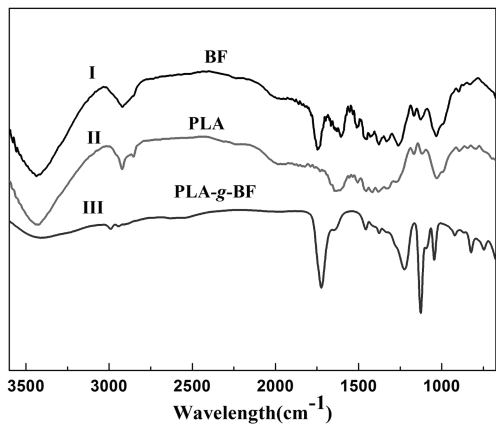


图 1 BF、PLA 及 PLA-g-BF 接枝物的红外光谱图
Figure 1 FT-IR spectrum of BF, PLA and PLA-g-BF

图 2 为 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的红外光谱图,其中(a)、(b)的复合聚合物为壳聚糖;(c)、(d)的复合聚合物为聚乙烯醇。壳聚糖和聚乙烯醇都富含羟基,因此在 3430cm^{-1} 处均出现—OH 的伸缩振动宽强吸收峰,随着 CS(PVA)溶液质量浓度的增加和接枝物/CS(PVA)溶液质量配比的扩大,红外光谱上的特征峰均向右偏移,主要是因为溶剂效应、基团间的反应产生的诱导效应所致。

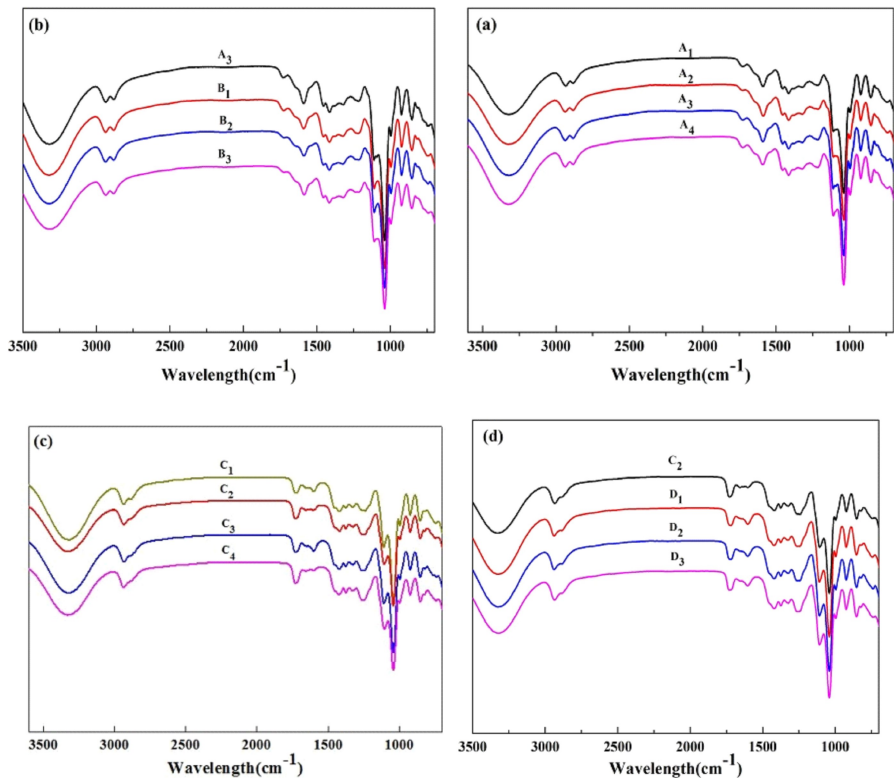


图 2 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的红外光谱图

Figure 2 FT-IR spectrum of PLA-g-BF/CS(PVA) complex hydrophilic membranes

3.3 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的力学性能分析

图 3(a)、(b)分别是不同 CS 溶液质量浓度和不同 PLA-g-BF 与 CS 溶液配比的复合亲水膜的拉伸强度。如图 3(a)所示,随 CS 浓度的增加,复合亲水膜的拉伸强度随之增大,CS 浓度小于 $1/40\text{g/mL}$ 时增速明显,之后增速变缓,当 CS 浓度为 $1/40\text{g/mL}$ 时拉伸强度为 4.92MPa ,继续提高 CS 的浓度,膜的强度为 4.93MPa 。鉴于继续提高 CS 的浓度不能再大幅提高膜的强度,因此选择 CS 的浓度为 $1/40(\text{g/mL})$ 。图 3(b)显示,随 CS 溶液的比例增大,膜的拉伸强度呈下降趋势,这是因为 CS 溶液比例增大,体系内未反应的 CS 增多而引起膜的力学性能下降。

图 3(c)、(d)分别是不同 PVA 溶液质量分数和不同 PLA-g-BF 与 PVA 溶液质量配比的复合亲水膜的拉伸强度。从图 3(c)可以看出,复合膜的拉伸强度随 PVA 浓度的增大呈现先明显提高后增幅变缓的趋势。PVA 浓度为 7% 时,拉伸强度为 17.2MPa ,继续提高 PVA 的浓度,膜的拉伸强度增幅变缓,因而选择 7% 的 PVA 浓度与 PLA-g-BF 接枝物复合。由图 3(d)可知,随 PVA 质量配比增大,膜的强度呈现下降趋势。

3.4 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的形貌分析

图 4 是 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的 SEM 图,其中 A_3 、 B_1 、 B_2 和 B_3 为不同 PLA-g-BF 接枝物与 CS 溶液质量配比体系; C_2 、 D_1 、 D_2 和 D_3 为不同 PLA-g-BF 接枝物与 PVA 溶液质量配比体系。图

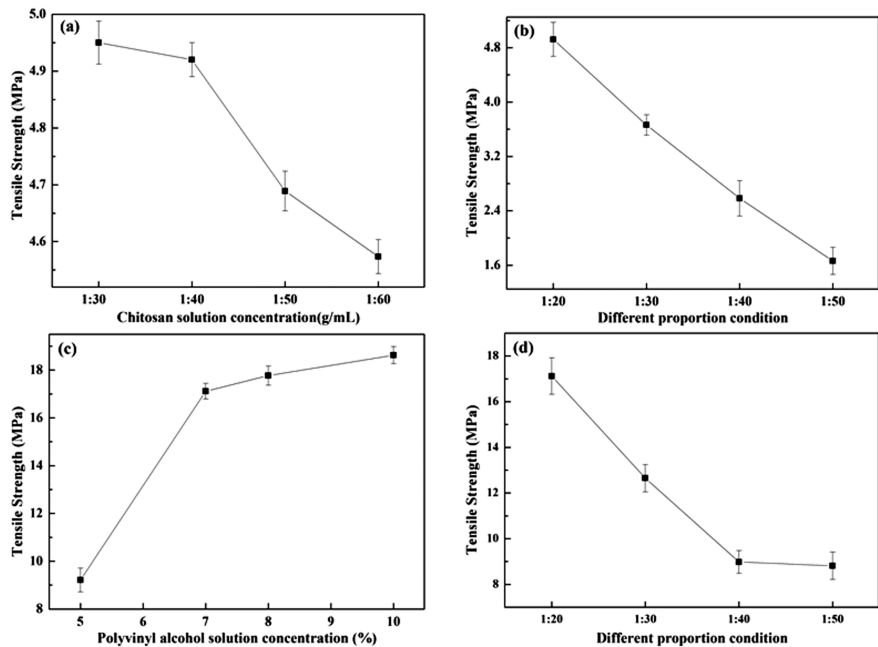


图 3 PLA-g-BF/CS (PVA)复合亲水膜的拉伸强度
Figure 3 Tensile strength of PLA-g-BF/CS (PVA) complex hydrophilic membranes

中皆可见竹纤维,但可见程度因复合聚合物溶液用量不同而有差异,随质量配比的提高,即聚合物溶液用量增多,表面可见的竹纤维减少、凹凸(粗糙)面变少。

3.5 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的接触角的分析

表 5(a)、5(c)为含不同 CS(PVA)质量浓度的复合亲水膜的接触角;表 5(b)、5(d)为不同 PLA-g-BF 与 CS(PVA)溶液配比的复合亲水膜的接触角,对应的接触角电子图片分别见图 5 和图 6。从图 5、图 6 及表 5 可知 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的接触角都小于 90° ,因而所制备的膜都是亲水的。PLA-g-BF/CS 复合亲水膜的接触角随 CS 浓度的增大而下降,亲水性增强;随质量配比的增大而先降后升,当接枝物与 CS 溶液质量配比为 1/30 时,膜的接触角最小,为 70.3° 。PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的接触角随 PVA 浓度的增大而先降后升,随质量配比的增大而略有提高。

表 5 (a) 不同 CS 溶液质量浓度的复合亲水膜的接触角

Table 5 (a) Contact angle of complex hydrophilic membranes with different CS solution mass concentration				
No	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
接触角/ $^{\circ}$	81.3(± 0.6)	75.8(± 0.8)	72.9(± 0.3)	66.4(± 0.4)

表 5 (b) 不同 PLA-g-BF/CS 溶液质量配比的复合亲水膜的接触角

Table 5 (b) Contact angle of complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-g-BF/CS solution				
No	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃
接触角/ $^{\circ}$	72.9(± 0.3)	70.3(± 0.3)	73.3(± 0.2)	76.2(± 0.5)

表 5 (c) 不同 PVA 质量分数的复合亲水膜的接触角

Table 5 (c) Contact angle of complex hydrophilic membranes with different PVA solution mass concentration				
No	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
接触角/ $^{\circ}$	63.6(± 0.4)	53.2(± 0.6)	56.4(± 0.6)	58.4(± 0.7)

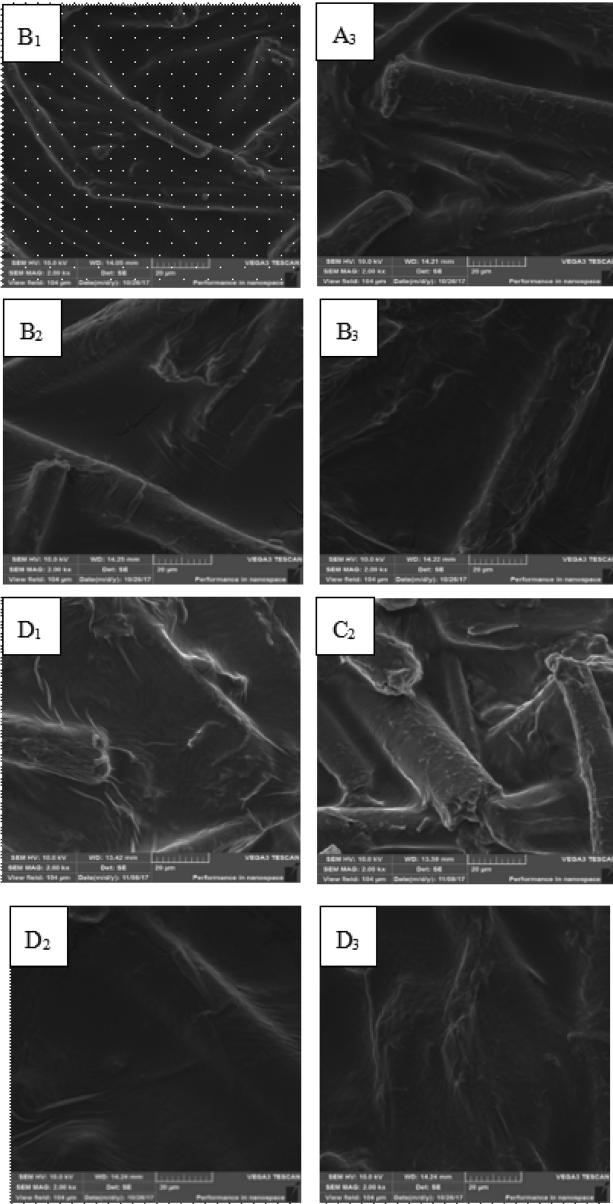


图 4 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的扫描电镜图

Figure 4 SEM images of PLA-g-BF/CS (PVA) complex hydrophilic membranes

表 5 (d) 不同 PLA-g-BF/PVA 溶液质量配比的复合亲水膜的接触角

Table 5 (d) Contact angle of complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-g-BF/PVA solution

No	C ₂	D ₁	D ₂	D ₃
接触角/°	53.2(±0.6)	54.6(±0.5)	55.4(±0.3)	56.4(±0.2)

3.6 PLA-g-BF/CS(PVA)复合亲水膜的降解性的分析

表 6 为 PLA-g-BF/CS 复合亲水膜的降解率,15 天的降解实验中,降解率仅为 1.2%~2.8%,说明其基本不发生降解。PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的降解率与时间的关系图见于图 7,由图可知,复合亲水膜的降解率随时间的推移先缓慢降解后快速度降解,其中前 4 天内的变化缓慢,之后快速降解,都在 6

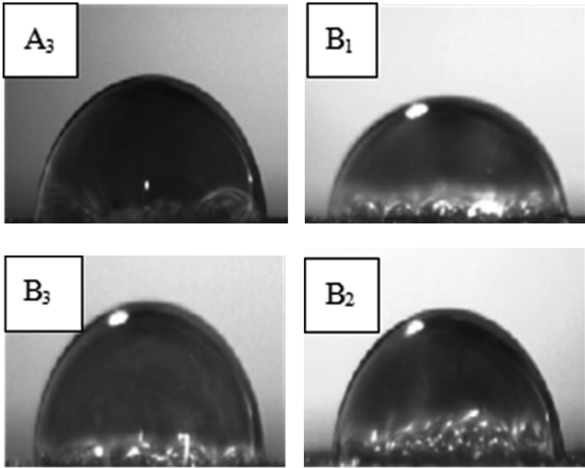


图 5 不同 PLA-*g*-BF/CS 溶液质量配比的复合亲水膜的接触角图

Figure 5 Contact angle images of complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-*g*-BF/CS solution

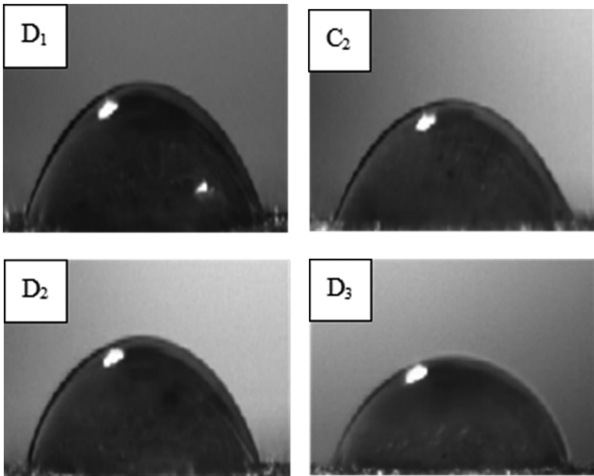


图 6 不同 PLA-*g*-BF/PVA 溶液质量配比的复合亲水膜的接触角图

Figure 6 Contact angle images of complex hydrophilic membranes with different mass ratios of PLA-*g*-BF/PVA solution

天内完全降解。不同 PVA 质量分数下,膜材料的整体降解曲线差异较小,PVA 质量分数为 7%的膜第 4 天的降解率为 36.9%。不同 PLA-*g*-BF 与 PVA 溶液质量配比下,随着质量配比的增大,降解速率越快。

表 6 不同 CS 溶液质量浓度的复合亲水膜的降解率

Table 6 Degradation rate of PLA-*g*-BF/CS complex hydrophilic membranes

No	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
降解率/%	1.3	1.6	1.2	2.1	1.4	2.4	2.8

3.7 PLA-*g*-BF/CS(PVA)复合亲水膜的附着力分析

图 8 中,(a)、(b)分别为不同 CS、PVA 浓度溶液的粘度图。随着 CS(PVA)浓度的提高,粘度随之增大。表 7(a)、7(b)分别为不同条件下 PLA-*g*-BF/CS 和 PLA-*g*-BF/PVA 复合亲水膜的附着力测试结果。当复合聚合物为 CS 时,膜的硬度值在 2H 左右;复合聚合物为 PVA 时,PLA-*g*-BF/PVA 膜的硬度值均达到 5H,远大于 PLA-*g*-BF/CS 膜的硬度,因此认为 PVA 复合亲水膜的附着力较好,具有实际应用的潜力。

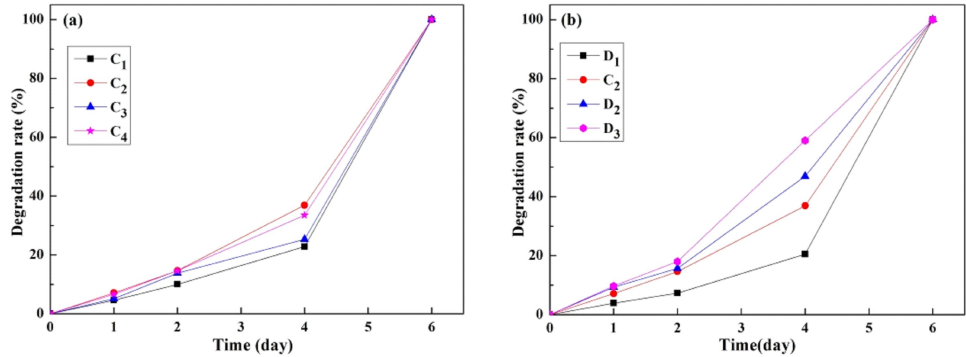


图 7 不同条件下 PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的降解率

Figure 7 Degradation rate of PLA-g-BF/PVA complex hydrophilic membranes under different condition

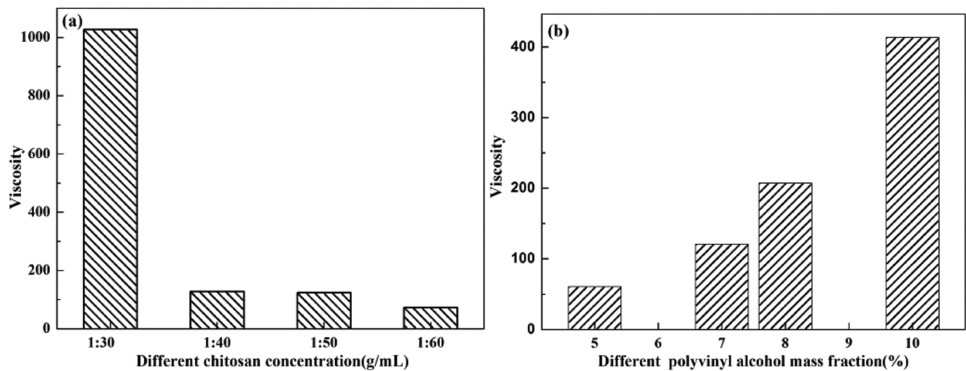


图 8 不同 CS(PVA)浓度溶液粘度

Figure 8 Viscosity for different CS(PVA) concentration solution

表 7 (a) PLA-g-BF/CS 复合亲水膜的硬度

表 7 (a) Hardness of PLA-g-BF/CS complex hydrophilic membranes

No	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
硬度	3H	2H	2H	2H	2H	2H	H

表 7 (b) PLA-g-BF/PVA 复合亲水膜的硬度

表 7 (b) Hardness of PLA-g-BF/PVA complex hydrophilic membranes

No	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	D ₁	D ₂	D ₃
硬度	5H	5H	5H	5H	5H	5H	5H

4 结论

采用氢氧化钠对竹纤维进行碱处理,通过接枝反应制备了竹纤维接枝聚乳酸(PLA-g-BF)接枝物,进而通过复合工艺分别将壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)与 PLA-g-BF 接枝物复合,制得竹纤维复合亲水膜,考察了 CS(PVA)溶液质量浓度和 PLA-g-BF 与 CS(PVA)溶液质量比对亲水膜结构、拉伸强度、形貌、亲水性、附着力及降解性的影响。

红外光谱表明,制得了 PLA-g-BF 接枝物及系列竹纤维复合亲水膜;扫描电子显微镜下,不同膜形貌表面的粗糙程度不一,膜形貌表面愈粗糙,拉伸强度越大;膜的拉伸强度随着 CS(PVA)浓度的增加,而呈

现先迅速增大,后增幅变缓的趋势,但随质量配比增大,强度逐渐下降。当 CS 溶液质量浓度为 1/40(g/mL)、接枝物与 CS 溶液质量配比为 2 : 40 时,膜的拉伸强度为 4.93MPa;PVA 溶液质量分数为 7%、接枝物与 PVA 溶液质量配比为 2 : 40 时,膜的拉伸强度为 17.2MPa。接触角测试显示所制备的竹纤维复合膜的接触角均小于 90°,即所制备的膜具备亲水性。当复配的聚合物为 CS 时,膜硬度值为 2H 左右,基本不降解;当复配的聚合物为 PVA 时,膜硬度值均为 5H,6 天内全部降解。

参考文献:

[1] 王清岭,胡应模,朱建华,等. 高分子材料科学与工程,2012,28(5): 34~40.
[2] Sanjay K C, Khandal R K, Ramagopal U. J Appl Polym Sci, 2011, 119(3): 1619~1626.
[3] 邱丽清,刘杭忠,童跃进,等. 高分子通报,2017,9: 61~70.
[4] 邱丽清,刘杭忠,赵升云,等. 高分子材料科学与工程,2018,34(3): 73~80.
[5] 余方兵,宋剑斌,吴秋宁,等. 复合材料学报,2014,31(3): 578~583.
[6] 左迎峰,何啸宇,李萍,等. 高分子材料科学与工程,2018,8: 142~148.

Preparation and Properties of Bamboo Fiber Hydrophilic Membrane

LIU Hang-zhong^{1*}, QIU Li-qing¹, GUAN Huai-min²

(1. 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; 2. College of Chemistry and Material, Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract:PLA-g-BF grafting copolymer was prepared by alkali-treated modified bamboo fiber and lactic acid. PLA-g-BF grafts were compounded with chitosan(CS) and polyvinyl alcohol(PVA) as raw materials to prepare bamboo fiber composite hydrophilic membranes. The effects of mass concentration of chitosan solution and mass ratio of PLA-g-BF grafting copolymer/CS(PVA) solution on the structure, tensile strength, morphology, hydrophilicity, adhesion and degradability of the prepared bamboo fiber composite hydrophilic membrane were investigated. The results show that when the concentration of CS solution was 1 : 40 (g/mL), the quality ratio of grafting copolymer/CS solution was 2 : 40, the tensile strength of the film was 4.93 MPa, the contact angle was 72.9°, the hardness value was 2H, and was basically nondegradable. When the concentration of PVA solution was 7%, the quality ratio of grafting copolymer/PVA solution was also 2 : 40, the tensile strength was 17.2 MPa, the contact angle was 53.2°, the hardness value was 5H and was degraded within 6 days.

Key words:PLA-g-BF grafting copolymer; Polyvinyl alcohol; Chitosan; Hydrophilicity