

聚乳酸/二氧化硅超疏水材料的制备及其性能研究

陈 涛,杨胜都,李亮亮,田瑶珠*

(贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025)

摘要:本研究采用硅烷偶联剂 KH570 化学接枝与硬脂酸(SA)物理包覆相结合的方法对纳米二氧化硅(SiO_2)进行有效改性,得到具有一定疏水效果并能在聚合物基体中有效分散的纳米填料,以聚乳酸(PLLA)为聚合物基体,通过非溶剂诱导相分离法制得了超疏水 PLLA/ SiO_2 复合膜,其表观接触角由纯 PLLA 的 120° 提高到 153° 。研究还发现,填料含量不同,基体的结晶性能也不同,随着改性纳米 SiO_2 填料含量的增加,膜的结晶度从 9.8% 提高到 17.19%,结晶度对材料表面粗糙结构的构建有重要作用,粗糙结构有助于表面疏水性能的提升。

关键词:非溶剂诱导相分离;左旋聚乳酸;硬脂酸;硅烷偶联剂;超疏水

引言

荷叶天然超疏水效应的发现使超浸润性材料的理论研究及制备方式引发了研究者的广泛关注^[1, 2]。近些年来,超疏水表面材料的制备方法层出不穷,比较常见的有模板法^[3]、溶胶凝胶法^[4]、静电纺丝法^[5]、相分离法^[6]、电镀法^[7]、表面涂层法^[8]、化学接枝法等^[9, 10]。各种制备方法都有一定的优点和缺陷。例如,利用模板法可以很容易获得超疏水的粗糙结构,但是作为聚合物基体,柔性强会导致粗糙结构很容易被破坏;静电纺丝法可实现超疏水材料的工业生产,但是往往存在生产效率低、产品力学性能差等问题;电镀法的应用多限制在金属材料表面,涂层技术中涂层与基体的结合性问题一直很难有效解决;化学接枝一些低表面能的基团也存在破坏材料原始性能的问题。因此,选择一种简单方便的方法制备超疏水表面显得尤其重要。Sun^[11]通过探索非良溶剂诱导相分离方式,获得了具有疏水性能的材料,表观接触角达到 121° 。虽然具有一定的疏水性能,但是距离超疏水(接触角超过 150°)的形成还具有一定的差距。

超疏水表面的构建主要受两方面的影响,包括低表面能的构建和粗糙结构的构建^[12]。由于在相分离成型过程中会发生固液相分离,在表面形成一些微纳结构,但是聚乳酸基体本身难以成核,导致微纳结构分布不均匀,从而使疏水性能提高有限。通过引入一些纳米颗粒,作为异相成核剂,可以有效诱导聚合物成核,最终实现微纳结构的均匀分布。但是纳米颗粒具有易发生团聚的缺陷,为了更好地将它应用在高分子材料领域,必须对它进行表面改性,有效改善其团聚现象。常用的改性方法主要包括硅烷偶联剂化学接枝和硬脂酸物理包覆^[13]。PLLA 材料生物可降解,有利于绿色环保的发展。超疏水因其高抗浸润性,在自清洁、油水分离等环境苛刻的分离过程中扮演着重要的角色,因此超疏水 PLLA 材料的制备具有很大的研究意义。

本次实验通过非良溶剂诱导相分离的原理,将纳米颗粒引入聚合物基体中,以获得超疏水的 PLLA 膜材料。实验选择纳米 SiO_2 气凝胶作为纳米颗粒,先通过硅烷偶联剂 KH570 化学接枝改性,仅经 KH570 改性后,由于颗粒比表面积大、化学接枝不完全,其表面会残留许多羟基,导致颗粒还是亲水的,

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.007

收稿:2019-11-25;修回:2020-06-09;

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2018]2184);

作者简介:陈涛(1993-),男,在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工及功能材料的研究。E-mail:1016724162@qq.com;

* 通讯联系人:田瑶珠(1970-),男,教授,主要从事高分子材料加工。E-mail:294120736@qq.com.

所以再用硬脂酸对其进行物理改性,实现颗粒的疏水性,再以相分离的方法制备 PLLA/SiO₂ 复合膜。通过对比实验,探索改性纳米 SiO₂ 含量对复合膜疏水性和结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

左旋聚乳酸:牌号 4032D,美国 Natureworks 公司供应;二氧化硅(SiO₂)气凝胶、硅烷偶联剂(KH570)、硬脂酸均购自上海阿拉丁试剂有限公司;二氯甲烷、乙醇等试剂均购自川东化工有限公司,试剂为分析纯,直接使用不需要进一步处理;去离子水通过实验室净水器自制。

1.2 复合膜的制备

(1) 纳米 SiO₂ 的改性

如图 1 所示,第一步,量取一定量的 KH570(用量为 SiO₂ 的 5%(wt))溶于 20 mL 水:乙醇=2:1 的溶液中水解,得到含羟基的 KH570;第二步,按配方称量一定质量的纳米 SiO₂ 气凝胶,倒入烧杯中,先后加入 90mL 无水乙醇与 10mL 去离子水。利用磁力搅拌器搅拌 10min 后,用探针式超声仪超声处理 5min,使 SiO₂ 气凝胶均匀分散在溶液中,然后用移液枪加入一定量 KH570,将温度升至 60℃,剧烈搅拌 2h 后过滤,用无水乙醇:去离子=9:1 的溶液反复淋洗滤物,以除去未反应的 SiO₂,将滤物放入烘箱,60℃ 下干燥 12h,然后再将干燥后的样品取出,研磨得到 SiO₂ 粉体;第三步,称量一定量的硬脂酸,60℃ 下溶解在 100mL 无水乙醇中,将得到的粉体加入溶液中,利用磁力搅拌器搅拌 2h 后,过滤,在 40℃ 下干燥 12h,随后将样品放入干燥器中备用。

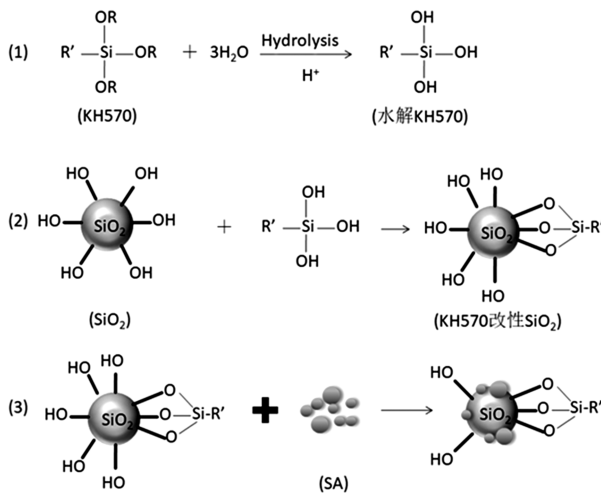


图 1 纳米 SiO₂ 的改性过程示意图

Figure 1 Modification process of nano SiO₂

(2) PLLA/SiO₂ 复合膜的制备

实验通过相分离的方法制备 PLLA/SiO₂ 复合膜。首先,取 2g PLLA 颗粒溶解在 20mL 二氯甲烷溶液中,然后称取不同质量的改性 SiO₂ 粉末超声分散在 20mL 二氯甲烷溶液中,超声分散过程中,超声机的温度必须保持在 30℃ 以下,防止二氯甲烷溶液挥发,分散均匀后,将两种溶液混合后搅拌 2h,形成均匀的 PLLA/SiO₂ 混合溶液。取 5mL 溶液浇筑在培养皿中,用移液枪量取 5mL 无水乙醇沿培养皿边缘缓慢滴加,使无水乙醇平铺在溶液表面,静置 24h 后成型,然后将膜移至真空烘箱,30℃ 下烘干残余溶液至样品完全干燥。

1.3 测试与表征

(1) 傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征

SiO₂ 气凝胶经硅烷偶联剂改性后发生的化学接枝采用美国 Nicolet 生产的 iS50 型 FTIR 表征分析, 测量波长范围 4000~500cm⁻¹, 重复扫描次数:32cm⁻¹。

(2)场发射扫描电子显微镜(SEM)

PLLA/SiO₂ 复合膜表面通过喷金处理提高样品的导电性,采用美国 Quanta 250FEG 型 SEM 对薄膜样品表面微观形貌进行观察,操作电压 10kV。

(3)差式扫描量热(DSC)测试

改性后的 SiO₂ 粉末对 PLLA 基体结晶性能的影响通过美国 ThermolFisher 的 Q10 表征,具体测试过程是由 30℃ 升高到 200℃,计算吸热峰面积。利用获得的熔融焓除以完全熔融所需要的焓值 93.1J/g,得到材料的结晶度。

(4)接触角测试(WCA)

材料的表面浸润性通过接触角测试仪表征,5μL 水滴缓慢滴到样品表面,设置基线并求得水接触角。每个样品测试不同的 3 个位置并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 及改性 SiO₂ 粉末的红外分析

如图 2 所示,纯 SiO₂ 气凝胶在 3445cm⁻¹、1640cm⁻¹ 处出现吸收峰,对应—OH 的对称伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰 1110cm⁻¹ 处是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰;810cm⁻¹ 处是 Si—O—Si 对称伸缩振动吸收峰;1400cm⁻¹ 是—CH₂ 伸缩振动吸收峰;经 KH570 改性后,SiO₂ 粉末的红外光谱图与未改性的 SiO₂ 气凝胶相比多了几个吸收峰,其中,2918cm⁻¹ 是—CH₂ 伸缩振动吸收峰;2850cm⁻¹ 是—CH₃ 伸缩振动吸收峰;1720cm⁻¹ 处出现了 C=O 伸缩振动吸收峰;942cm⁻¹ 是 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰,可以看出 KH570 成功接枝到 SiO₂ 表面,经两次改性后的 SiO₂ 粉末的红外光谱图与 KH570 改性的 SiO₂ 粉末相比多了几个吸收峰,其中,2674cm⁻¹ 是羧基上的—OH 伸缩振动吸收峰;2878cm⁻¹ 是—CH₃ 伸缩振动吸收峰;1465cm⁻¹ 是—CH₂ 伸缩振动吸收峰;由此可看出,硬脂酸成功包覆在经过 KH570 接枝的 SiO₂ 颗粒表面上。

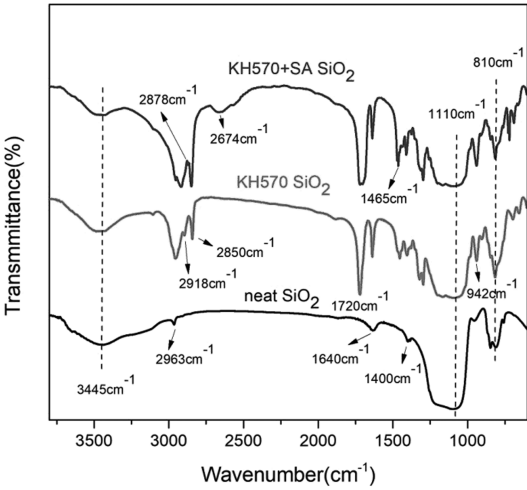


图 2 改性及未改性 SiO₂ 的红外谱图

Figure 2 Infrared spectra of modified and unmodified SiO₂

2.2 PLLA/SiO₂ 复合膜的表面浸润性

图 3 中接触角测试结果表明,通过加入少量未改性的 SiO₂ 纳米填料,PLLA 膜的疏水性能得到大幅度提高,纳米填料的添加量仅为 1%(wt)时,样品与水的表观接触角由 120°增加到 136.4°;而通过添加仅

经过 KH570 接枝改性后的 SiO_2 纳米填料, PLLA 膜的疏水性能又有所提高, 样品与水的表观接触角由 136.4° 提高到 138.1° ; 而通过添加经 KH570 接枝和硬脂酸物理包覆相结合后的 SiO_2 纳米填料, 样品与水的表观接触角由 138.1° 提高到 140.3° 。产生这种现象的原因是, 在相分离过程中, SiO_2 纳米填料一方面可作为异相成核剂来促进 PLLA 分子链重排结晶, 另一方面分布在表面上作为膜表面的粗糙结构, 依据 Cassie 方程, 在表面的粗糙结构能够包裹一部分空气, 使样品表面与水滴形成空气垫来提高疏水性能。而经硬脂酸包覆的 SiO_2 纳米颗粒分布在表面上, 由于硬脂酸的表面能较低, 所以能够进一步提高疏水性能。

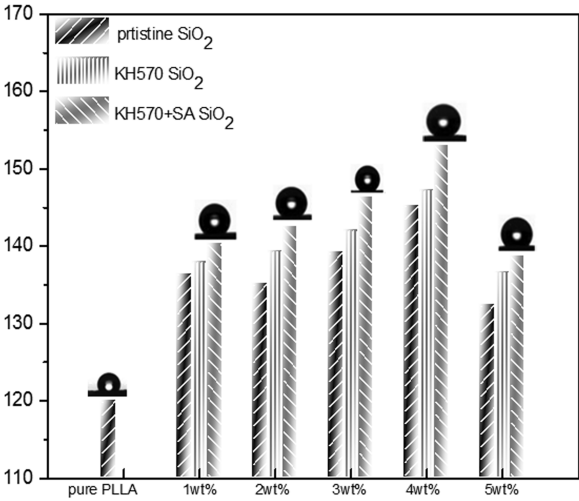


图 3 未改性及改性 PLLA/ SiO_2 复合膜的表观接触角, SiO_2 的含量分别是 0% (wt)、1% (wt)、2% (wt)、3% (wt)、4% (wt) 和 5% (wt)

Figure 3 the apparent contact angle of the unmodified and modified PLLA/ SiO_2 composite film, and the content of SiO_2 is 0% (wt)、1% (wt)、2% (wt)、3% (wt)、4% (wt) and 5% (wt)

此外, 无论是改性或者未改性的 SiO_2 纳米填料, 所制备的膜对水的表观接触角随填料含量的增多而增大, 并且, 当 SiO_2 的含量为 4% 时, 表观接触角达到最大值, 两次改性后达到 153° , 具备了超疏水性, 而进一步提高 SiO_2 的含量至 5% (wt), 表观接触角大幅度下降。由图 5 中的微观结构形貌能够发现, 5% (wt) 含量下的 PLLA 膜的粗糙结构减少, 推测是 SiO_2 的含量过多, 部分颗粒在基体内, 剩余部分则在膜表面团聚, 影响了复合膜表面微观结构, 以至于使复合膜与水的接触角变小, 疏水性下降。

2.3 PLLA/ SiO_2 复合膜的结晶性能

图 4A 是未改性 PLLA/ SiO_2 复合材料的结晶曲线, 从图中可以看出, 复合膜的玻璃化转变温度 (T_g) 保持在 61°C , 基本没有变化, 表明纳米填料对聚合物由玻璃态转化为高弹态过程没有形成阻碍效果, 而随纳米填料的添加, 聚合物的结晶度也逐渐增加, 当添加量 1% (wt) 时, 结晶度由 9.8% 提高到 14.76%, 说明纳米填料对 PLLA 的结晶起促进效果; 添加量 2% (wt) 时, 结晶度提高到 15.31%; 当添加量进一步提高到 3% (wt), 结晶度反而降低到 14.82%。这个过程中, 部分纳米填料由氢键结合到一起, 对结晶起到了阻碍作用; 进一步添加量达到 4% (wt), 结晶度提高到 16.01%; 当添加量为 5% (wt), 结晶度最终达到 17.19%。聚合物的结晶过程主要分为晶核的形成和晶体的生长两步。因为 SiO_2 含量增加, 基体成核点增加, 导致结晶度增加。当 SiO_2 含量为 5% (wt) 时, DSC 曲线上出现了一个明显的过冷结晶峰, 这是由于聚乳酸被加热到玻璃化转变温度以上, 其分子链局部链段开始运动, 又因 SiO_2 在基体中的含量较多, 对晶核的生长有诱导作用, 致使晶核数量增多, 进而使其产生了新的结晶, 曲线计算结果也表明, 该膜的结晶度最高。

图 4B 是改性 PLLA/ SiO_2 复合材料的结晶曲线, 由该图可看出, 复合膜的玻璃化转变温度保持在

61℃,基本没有变化。但是复合材料的结晶度变化趋势与纳米填料的添加量并不成比例关系,这主要是由于 SiO₂ 纳米颗粒经硬脂酸改性后,表面物理包覆上一层柔性硬脂酸。硬脂酸作为一种涂层,阻碍了聚乳酸与纳米填料的接触,限制填料的异相成核效果。多数含硬脂酸的分子会移动到表面,在表面形成微观结构,并没有进入基体,所以成核效果有限。另外发现,与 PLLA/SiO₂ 复合膜一样,复合膜的熔点较纯聚乳酸膜有所提高,这是因为 SiO₂ 的加入使聚乳酸复合膜的结晶度增加,从而导致晶体热稳定性增加。(c')组的结晶度较纯样有所下降,但是熔点依然上升,这可能是因为两次改性 SiO₂ 颗粒阻碍聚乳酸分子链运动,导致基体成核比较多,但是晶体生长困难。

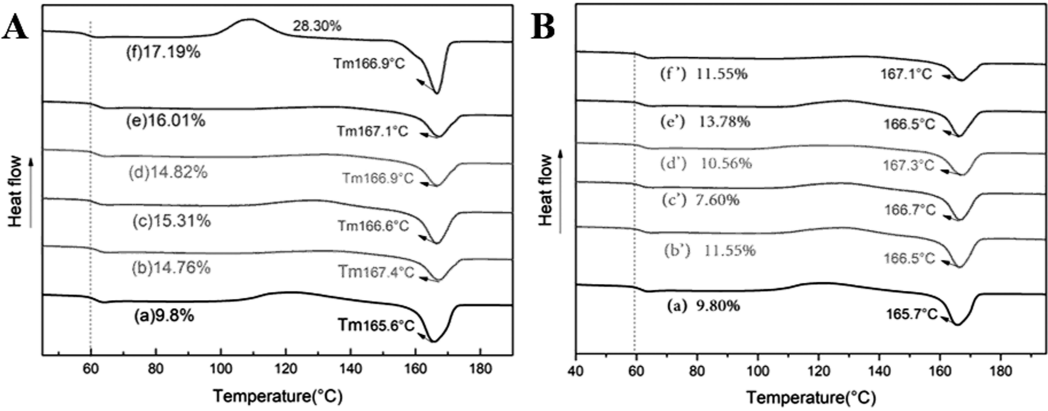


图 4 A 是未改性 PLLA/SiO₂ 复合膜的结晶性能,其中,(a)是通过非溶剂诱导相分离制备的纯 PLLA,(b)、(c)、(d)、(e)和(f)的 SiO₂ 的含量分别是 1%(wt)、2%(wt)、3%(wt)、4%(wt)和 5%(wt)。B 是改性 PLLA/SiO₂ 复合膜的结晶性能,(b')、(c')、(d')、(e')和(f')的改性 SiO₂ 粉末的含量分别是 1%(wt)、2%(wt)、3%(wt)、4%(wt)和 5%(wt)。

Figure 4 A is the crystalline property of an unmodified PLLA/SiO₂ composite film, where (a) is a pure PLLA prepared by non-solvent induced phase separation. (b)、(c)、(d)、(e) and (f) the contents of SiO₂ are 1%(wt)、2%(wt)、3%(wt)、4%(wt) and 5%(wt), respectively. B is the crystallization property of the modified PLLA/SiO₂ composite film, and the contents of the modified SiO₂ powders of (b')、(c')、(d')、(e') and (f') are 1%(wt)、2%(wt)、3%(wt)、4%(wt) and 5%(wt), respectively.

2.4 PLLA/SiO₂ 复合膜的微观形貌

如图 5 所示,1%(wt)纳米填料含量下形成的膜表面有许多粗糙微观结构组成,这个结果与其它实验得到的图类似,主要是通过非良溶剂诱导相分离过程中形成的。在成型过程中,聚乳酸基体部分成核并生长,发生固-液相分离,形成片状微纳结构。此外,滴加入非良溶剂后,由于聚乳酸部分的分子链扩散到无水乙醇中,当无水乙醇烘干后,扩散在其中的分子链就覆盖在膜表面,形成了致密皮层结构。通过对比(a)、(b)图可以看出,1%(wt)SiO₂ 的 PLLA 复合膜表面的粗糙结构较 5%(wt) SiO₂ 的 PLLA 复合膜多,推测是低纳米填料含量情况下, SiO₂ 的成核作用明显,所以可以诱导固液相分离形成大量粗糙结构。但高纳米填料含量情况下, SiO₂ 的团聚现象严重,一方面作为异相成核剂促进基体成核,另一方面阻碍分子链的进一步运动,限制了整体的结晶度。虽然 1%(wt)与 5%(wt) SiO₂ 的聚乳酸复合膜具有相同的结晶度,但是形成的微观结构却区别很大。

3 结论

实验先以化学接枝、物理改性相结合的方法制备了一种能在 PLLA 基体中良好分散的 SiO₂ 纳米填料,且具有一定疏水性能;再通过溶剂诱导相分离法,制备了超疏水 PLLA/SiO₂ 复合膜,其表观接触角达 153°。膜对水的表观接触角随填料含量的增多而增大,并且,当 SiO₂ 的含量为 4%(wt)时,表观接触

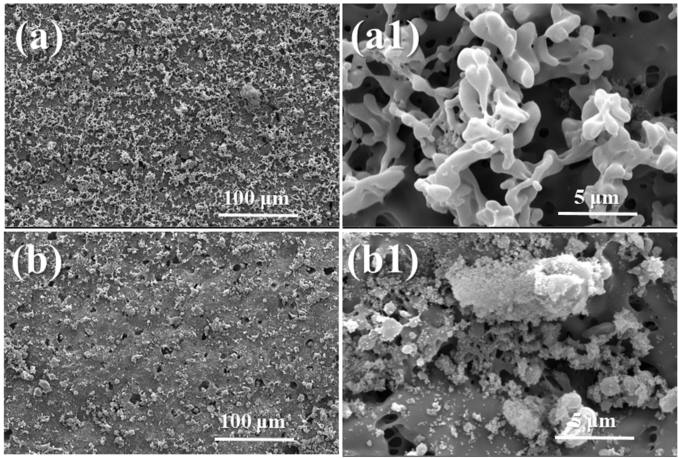


图 5 (a)是 1%(wt)改性 PLLA/SiO₂ 复合膜的微观形貌,(a1)是(a)图的局部放大图,
(b)是 5%(wt)改性 PLLA/SiO₂ 复合膜的微观形貌,(b1)是(b)图的局部放大图。

Figure 5 (a) is the micrograph of 1%(wt) modified PLLA/SiO₂ composite film, (a1) is the local enlarged graph of (a), (b) is the micrograph of 5%(wt) modified PLLA/SiO₂ composite film, and (b1) is the local enlarged graph of (b).

角达到最大值,而进一步提高 SiO₂ 的含量到 5%(wt),表观接触角大幅度下降。对结晶性能研究发现,膜的结晶度随填料含量的变化而改变。对于未改性 SiO₂ 纳米颗粒,材料的结晶度随颗粒含量的增加而提高;但是对于改性 SiO₂ 纳米颗粒,膜的结晶度与纳米填料含量没有明显的关系,这是外层包覆的硬脂酸层与聚乳酸基体作用的效果,低填料含量下不利于成核而利于晶体生长,高填料含量下利于成核而不利晶体生长,导致膜的结晶度与纳米填料含量没有明显的关系。材料的结晶过程会影响膜表面粗糙结构的构建,而膜表面的粗糙结构又进一步影响材料的表面浸润性。

参考文献：

[1] Liang Y, Ju J, Deng N, et al. Appl Surf Sci, 2018, 442:54~64.
[2] Sun X, Xue B, Yang S D, et al. Appl Surf Sci, 2020, 517(146135).
[3] Gore P M, Kandasubramanian B. J Mater Chem, 2018, A 6: 7457~7479.
[4] Zhang R, Shi X, Tang L, et al. J Polym Sci, 2020, 38: 730~739.
[5] Ma W, Zhang Q, Samal S K, et al. Rsc Adv, 2016, 6: 41861~41870.
[6] Gao A, Liu F, Xiong Z, et al. J Colloid Interf Sci, 2017, 505: 49~58.
[7] Papadopoulou S, Tsiptsias C, Pavlou A, et al. Colloid Surface A, 2011, 387: 71~78.
[8] Cengiz U, Erbil H Y. Appl Surf Sci, 2014, 292: 591~597.
[9] Changping R, Kelong A, Xingbo L, et al. Angew Chem Int Ed Engl, 2014, 53: 5556~5560.
[10] Howarter J A, Youngblood J P. J Colloid Interf Sci, 2009, 329: 127~132.
[11] Sun X, Xue B, Tian Y Z, et al. Appl Surf Sci, 2018, 462: 633~640.
[12] Gao A, Liu F, Xiong Z. J Colloid Interf Sci, 2017, 505: 49~58.
[13] Cheng Q Y, An X P, Li Y D, et al. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5(12):11440~11450.

Preparation and Properties Research of PLLA/SiO₂ Super-hydrophobic Materials

CHEN Tao, YANG Sheng-du, LI Liang-liang, TIAN Yao-zhu *

(Department of Polymer Materials and Engineering, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract:Based on the KH570 chemical grafting and SA physical coating method of combining the modified nano silica (SiO₂) effectively, get a hydrophobic effect and can effectively dispersed nano filler in the polymer matrix, polylactic acid (PLLA) as polymer matrix, passed the non-solvent induced phase separation method preparation of super-hydrophobic PLLA/SiO₂ composite films, the apparent contact Angle from pure PLLA 120° to 153°. The study also found that the crystallization properties of the matrix were different with the different filler contents. With the increase of the modified nano-SiO₂ filler contents, the crystallinity of the film increased from 9.8% to 17.19%. The crystallinity plays an important role in the construction of rough structure on the surface of materials.

Key words:Nonsolvent induced phase separation; Poly(L-lactic) acid (PLLA); Stearic acid; Silane coupling agent; Super-hydrophobic