

水蒸汽辅助法聚乳酸多孔膜的制备及性能研究

宋肖飞¹ 尹 雪¹ 蔡以兵^{1,2*} 魏取福¹ 刘 伟²

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.江苏箭鹿毛纺股份有限公司,宿迁 223800)

摘 要 首先以聚乳酸(PLA)为成膜材料,采用水蒸汽辅助法制备了 PLA 多孔薄膜。利用电子显微镜(EM)和扫描电子显微镜(SEM)研究了有机溶剂、铸膜液浓度、环境湿度和表面活性剂等因素对多孔膜结构和形貌的影响;然后在铸膜液中添加 TiO₂ 制备了 PLA/TiO₂ 复合膜,采用 SEM 和 X-射线衍射仪(XRD)对其表面形貌和结构进行表征,采用分光光度计评价了 PLA/TiO₂ 复合多孔膜对亚甲基蓝染料的光催化降解性能。结果表明:水蒸汽辅助法制备 PLA 多孔膜的最佳条件为以 CH₂Cl₂ 为溶剂、PLA 质量浓度 3%、环境湿度为 83%、不添加表面活性剂;TiO₂ 的加入降低了多孔膜的有序性,使得 PLA 的结晶度略有降低,晶粒尺寸略有减小,复合膜对亚甲基蓝的光催化降解效果较好。

关键词 水蒸汽辅助法,聚乳酸,多孔膜,光催化

Preparation and characterization of PLA porous film by breath figure method

Song Xiaofei¹ Yin Xue¹ Cai Yibing^{1,2} Wei Qufu¹ Liu Wei²

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Jiangsu Jianlu Worsted Co.,Ltd.,Suqian 223800)

Abstract Polylactic acid (PLA) was chosen as raw materials and PLA porous films were prepared by breath figure (BF) method.The influences of different organic solvent,casting solution concentration,environmental humidity and surfactant on the structure and morphology of films were studied by electron microscopy (EM) and scanning electron microscopy (SEM).Then the PLA/TiO₂ composite films were prepared by adding TiO₂ nanoparticles into PLA casting solution.The surface morphology and structure were characterized by SEM and X-ray diffraction (XRD).The spectrophotometer was employed to evaluate the photocatalytic degradation properties of PLA/TiO₂ on methylene blue dye.The optimum experimental conditions for the preparation of PLA porous film by BF were using CH₂Cl₂ as solvent,PLA mass concentration was 3%,ambient humidity was 83%,and no addition of surfactant.The addition of TiO₂ decreased the pore regularity of PLA porous film,the crystallinity of PLA and the grain size.The PLA/TiO₂ composite film had good photocatalytic degradation efficiency on methylene blue dye.

Key words breath figure method,polylactic acid,porous film,photocatalysis

水资源是人类赖以生存的重要物质之一,但随着科技的进步和工业的发展,水污染问题也日益严重。尤其在纺织印染企业中,水用量十分巨大且印染废水中所含的染料等杂质极难去除。目前对印染废水的处理方法包括以吸附材料吸附法^[1]、膜分离技术^[2]、磁分离技术^[3]等为代表的物理吸附法和以电化学法^[4]、高级氧化法^[5]为代表的化学法,以及以微生物降解为基础的生物法。其中的光催化氧化法由于其能耗低、操作简单且降解产物无毒无害而成

为近年来的研究热点^[6]。

TiO₂ 由于具有良好的光催化降解性,经常作为光催化剂用于污水治理等解决环境问题的研究中。但是,常态下的 TiO₂ 是粉末状的,在使用中存在着分散性差、在溶液中极易团聚且难以分离和回收^[7]等问题,很大程度上限制了 TiO₂ 的应用,必须采用固载^[8]等手段来改善 TiO₂ 光催化剂的应用性能。有序多孔膜由于其多孔结构的存在使得膜材料的比表面积增大,很适合作为负载材料。

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP51621A);江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养对象资助项目(2016[15]);江苏省双创计划项目(2015[26]);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX17-1472)

作者简介:宋肖飞(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为功能纺织材料。

联系人:蔡以兵,教授,主要研究方向为功能纺织材料。

目前制备有序多孔膜的方法有很多^[9-10],其中水蒸汽辅助法作为一种利用冷凝时自发有序排列的水滴作为牺牲模板制备多孔膜的方法,具有操作简单、成本低且可通过制备过程中各种条件的控制来调控多孔膜的形貌及孔径大小的优点。聚乳酸(PLA)作为一种综合性能优异的可生物降解材料,在膜领域的研究较多,然而利用水蒸汽辅助法制备 PLA 薄膜的研究还较少。

因此,本研究通过水蒸汽辅助法制备 PLA 薄膜。控制成膜过程中溶剂的种类、溶质质量分数、环境湿度及表面活性剂的添加等因素,研究各因素对所成膜中孔的结构形貌的影响;然后以水蒸汽辅助法制备的 PLA 多孔膜作为固载 TiO₂ 粉末的载体,制备出 PLA/TiO₂ 复合多孔膜,观察 TiO₂ 在膜中的分散情况及对 PLA 结晶情况的影响,并研究复合膜对于有机染料亚甲基蓝的光催化降解效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸($M_w=20$ 万),芜湖科炎材料有限公司;CH₂Cl₂、CHCl₃、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、二氧化钛(TiO₂)粉末、亚甲基蓝,均为分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司。

电子天平(EL204 型),Mettler Toledo 仪器有限公司;磁力搅拌器(85-2 型),上海司乐仪器有限公司;真空干燥箱(DZF-6050 型),上海精宏实验设备有限公司;超声波清洗器(KH-300DB 型),昆山禾创超声仪器有限公司;电子显微镜(EM, YG002C 型),宁波纺织仪器厂;扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型),日本日立公司;可调型氙灯电源(XQ500W 型),上海蓝晟电子有限公司;紫外分光光度计(UV-1200 型),上海美谱达仪器有限公司;X-射线衍射仪(XRD, D8 型),德国 Bruker 公司。

1.2 PLA 多孔膜的制备

将一定质量的 PLA 分别溶于 CH₂Cl₂ 和 CHCl₃ 中,配制成一定质量分数的溶液,取相同量的溶液,在相同温度和一定湿度下将溶液滴于玻璃基板以浇铸成膜,玻璃基板置于密闭容器之中。密闭容器内的相对湿度由相应盐的饱和水溶液来控制,溶剂挥发之后,将所得到的 PLA 薄膜在 60℃ 下真空干燥 12h 以使残余溶剂挥发干净。真空干燥之后,将其放在干燥器中备用。

1.3 PLA/TiO₂ 复合膜的制备

将一定质量的 PLA 溶于 CH₂Cl₂ 中,配制成一

定质量分数的聚合物溶液,再取相对 PLA 质量分数分别为 0.5、2.5 和 5.0% 的 TiO₂ 加入铸膜液中,并将溶液置于超声波清洗器中超声分散 3h,期间注意水温不可超过 40℃。取相同量的溶液,将溶液滴于玻璃基板上浇铸成膜,玻璃基板放在密闭容器中,密闭容器内的相对湿度由相应盐的饱和水溶液来控制。溶剂挥发之后,将制得的 PLA/TiO₂ 复合薄膜在 60℃ 下真空干燥 12h 去除残余溶剂。

1.4 多孔膜的结构表征

使用 EM 观察膜表面的微观结构;采用 SEM 观察不同制备条件下 PLA 多孔膜的表面形貌和结构特征及 TiO₂ 的添加对 PLA 多孔薄膜表面形貌的影响,观察前在样品表面镀金以防止电荷集聚;采用 XRD 对多孔膜晶型结构进行分析, CuK α 射线,扫描速度为 5°/min,扫描范围为 10~80°。

1.5 PLA/TiO₂ 复合膜的光催化性能测试

本实验先用不同 TiO₂ 添加量、相同质量的 PLA/TiO₂ 复合膜作用于相同浓度的亚甲基蓝溶液;然后再用相同 TiO₂ 添加量、不同质量的 PLA/TiO₂ 复合膜作用于同浓度的亚甲基蓝溶液;最后用相同 TiO₂ 添加量、相同质量的 PLA/TiO₂ 复合膜作用于不同浓度的亚甲基蓝溶液,以综合观察 PLA/TiO₂ 复合膜对亚甲基蓝的光降解效率。

其中, PLA/TiO₂ 复合膜对亚甲基蓝的光催化降解效率使用脱色率(D)表示,计算公式如式(1)所示:

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_0 为溶液的初始吸光度; A 为光催化降解一定时间后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 PLA 多孔膜表面结构及形貌分析

2.1.1 溶剂的影响

将 PLA 分别溶于 CHCl₃ 和 CH₂Cl₂ 中,比较它们对 PLA 多孔薄膜孔结构和形貌的影响,结果如图 1 所示。由图可知,以 CHCl₃ 为溶剂时 PLA 薄膜并无孔结构的出现,而以 CH₂Cl₂ 为溶剂时制备出的 PLA 薄膜所得的孔大小较均一,排列较规则,且孔与孔之间的间距很小。原因可能在于 CH₂Cl₂ 的沸点为 40℃,低于 CHCl₃ 的沸点 61℃,以 CHCl₃ 为溶剂时溶剂挥发较慢,难以产生足够的温度差使环境中的水蒸汽冷凝在铸膜液表面,从而无法形成多孔结构。这表明溶剂的挥发快慢对多孔结构的形成有着很大影响。

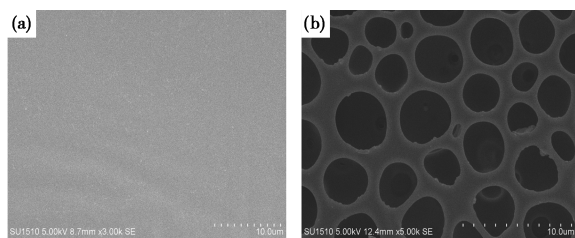


图 1 在 PLA 浓度 3%、环境湿度 83%、 CHCl_3 (a) 和 CH_2Cl_2 (b) 条件下 PLA 薄膜的 SEM 图

2.1.2 溶液中 PLA 浓度的影响

图 2 为不同浓度 PLA 溶液所制 PLA 薄膜的 SEM 图。由图可知,在 PLA 浓度为 1%~5% 的条件下均形成了多孔结构,但是孔的规整度及孔径的大小随 PLA 含量的不同而存在着较大的差异。如图 2(a)~(b)所示,当 PLA 溶液的浓度较低时,成膜后的孔径大小差异比较大且排列很不规整,孔与孔之间的间隔也较大。主要是由于相对浓度较低,PLA 含量相对较小,无法在水滴周围形成稳定的聚合物层包裹液滴,导致孔径相差较大,规整度下降。随着 PLA 浓度增大到 3% 时,所得孔的孔径减小,孔与孔之间的排列也更加规整紧密。但由图 2(d)~(e)可以看出,当 PLA 浓度继续增大到 4% 和 5% 时,孔径增大,孔与孔排列规整度下降,孔的形状由圆形变得不规则。

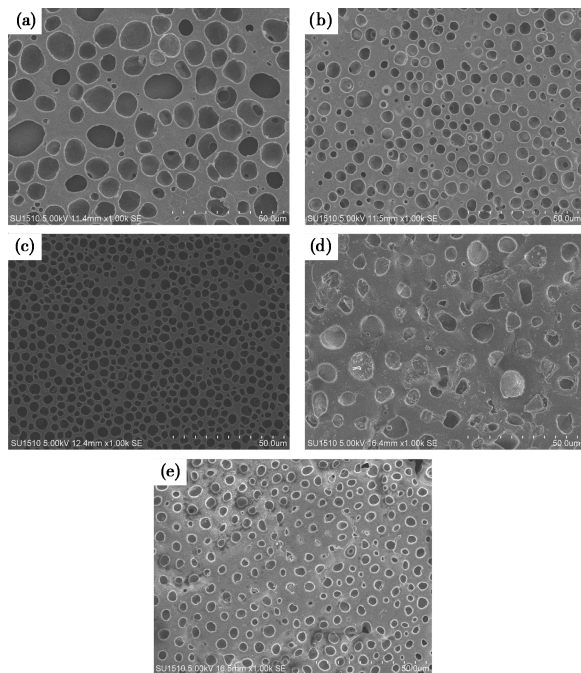


图 2 在溶剂为 CH_2Cl_2 、环境湿度为 83%、不同 PLA 浓度下 PLA 薄膜的 SEM 图
[(a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 4%; (e) 5%]

2.1.3 环境湿度的影响

图 3 是溶剂为 CH_2Cl_2 、PLA 浓度为 3%、不同

环境湿度条件下 PLA 薄膜的 SEM 图。由图可知,在湿度为 56%、75%、83% 和 91% 时均形成了多孔结构,但是其孔的结构和排列差异较大。当环境湿度比较低时[图 3(a)],相同浓度的 PLA 溶液所制备的多孔膜孔密度较低,排列不规整且孔径差异非常大。这主要是因为环境湿度太低而无法在铸膜液表面冷凝足够多的水滴,因此无法形成规整的多孔结构。随着环境湿度增加到 75%[图 3(b)],所制得的多孔膜孔径增大,孔密度也有所增大,排列也更加规整。湿度增加到 83% 时[图 3(c)],则形成孔径大小规整的孔结构,且孔的分布十分均匀。而湿度进一步增加到 91%[图 3(d)]时,孔的形貌变化不大,但孔与孔之间的排列变得疏松,规整性略有下降,这是由于环境湿度太大时水滴的冷凝量增多,而聚合物层包裹水滴的能力有限,当液滴冷凝量过大而聚合物层无法将其完全包裹时,则无法得到规整的孔结构。

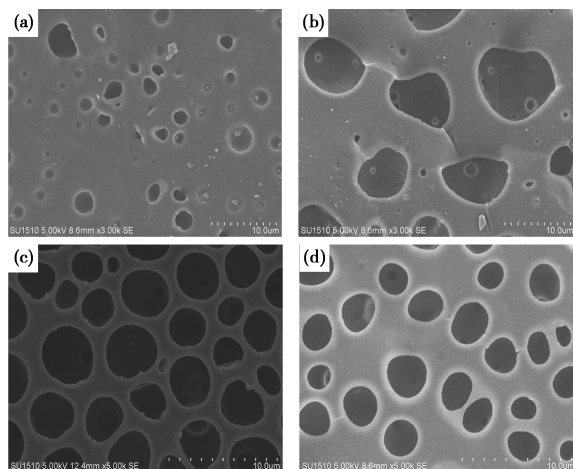


图 3 在 PLA 浓度为 3%、溶剂为 CH_2Cl_2 、不同环境湿度条件下 PLA 薄膜的 SEM 图
[(a) 56%; (b) 75%; (c) 83%; (d) 91%]

2.1.4 表面活性剂的影响

图 4 是 CH_2Cl_2 为溶剂、PLA 浓度为 3%、环境相对湿度为 83% 时,不同表面活性剂 CTAB 添加量条件下 PLA 多孔膜的 SEM 图片。由图可知,未添加 CTAB 时,PLA 薄膜成孔很多[图 4(a)],而 CTAB 添加量为 0.01%[图 4(b)]和 0.05%[图 4(c)]时,PLA 薄膜成孔量和孔的有序性都明显下降。随着 CTAB 添加量的增加,成孔量减少,添加量为 0.05% 时基本无孔。原因可能是表面活性剂的存在降低了溶液的表面张力,导致 PLA 大分子不能有效地阻止冷凝的液滴之间的融合,且液滴无法沉入 PLA 内部而在 PLA 表面铺展,PLA 薄膜成孔量大大降低,且表面活性剂含量越高,成孔量下降越明显。

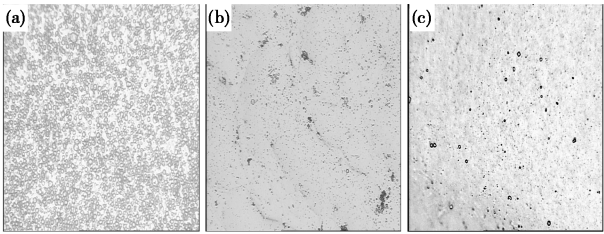


图 4 在 PLA 浓度为 3%、溶剂为 CH_2Cl_2 、环境湿度 83%、不同表面活性剂 CTAB 添加量条件下 PLA 薄膜的 EM 图
[(a)0%;(b)0.01%;(c)0.05%]

2.2 PLA/TiO₂ 复合膜的结构表征

2.2.1 SEM 分析

图 5 为 TiO₂ 添加量为 5% (对 PLA 的质量分数,下同)时,PLA/TiO₂ 复合膜的 SEM 图。如图 5(a)所示,TiO₂ 的加入会对多孔膜的形貌规整性有一定程度的破坏,孔径大小差异变大。如图 5(b)所示,在水/油界面(孔内壁)处有少量的纳米 TiO₂ 颗粒聚集,且在多孔膜表面几乎无纳米 TiO₂ 颗粒的聚集。由此可知,TiO₂ 的加入会使多孔膜孔的有序性下降,且为防止 TiO₂ 颗粒在孔内壁的富集团聚,其添加量不宜过高。

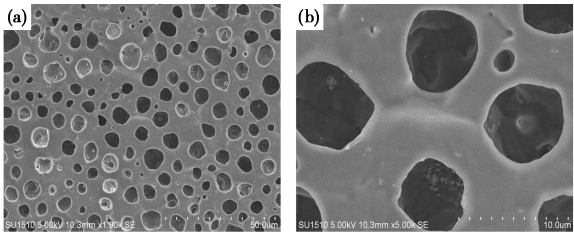


图 5 不同放大倍数下 5% TiO₂ 时 PLA/TiO₂ 复合膜的 SEM 图
[(a)1000 倍;(b)5000 倍]

2.2.2 XRD 分析

图 6 是 PLA 膜和含 5% TiO₂ 的 PLA/TiO₂ 复合膜的 XRD 谱图。由图可知,纯 PLA 膜在 $2\theta = 14.8^\circ$ 、 16.2° 和 19.2° 对应于 PLA 的 α 晶型^[11] (010)、(110)和(203)晶面的衍射峰;而在 $2\theta = 29^\circ$ 左右出现的衍射峰对应于 PLA 的 β 晶型^[12]。其中 $2\theta = 16.2^\circ$ 处的衍射峰强度很高,表明此 PLA 膜的结晶性能较好。在 PLA/TiO₂ 复合膜的 XRD 谱图中, $2\theta = 16.6^\circ$ 和 19.2° 对应于 PLA 特征衍射峰。由于 TiO₂ 的添加量较少,故其特征衍射峰被掩盖而强度较弱。 $2\theta = 25.45^\circ$ 、 37.9° 、 48.2° 和 55.2° 分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)和(211)晶面^[13] 的特征衍射峰。这说明所添加的 TiO₂ 为锐钛矿型 TiO₂;当 TiO₂ 添加到 PLA 膜后, 16.2° 的峰

变宽,强度减弱。表明 TiO₂ 的添加使得 PLA 的结晶度略有降低,晶粒尺寸略有减小。

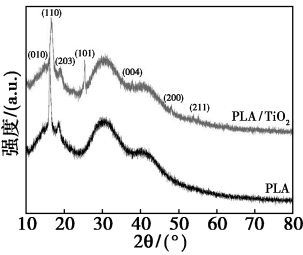


图 6 PLA 多孔膜和 PLA/TiO₂ 复合膜的 XRD 谱图

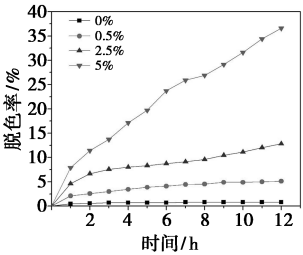


图 7 不同 TiO₂ 添加量的 0.1g PLA/TiO₂ 复合膜作用于亚甲基蓝溶液的脱色率随时间的变化曲线图

2.3 PLA/TiO₂ 的光催化性能分析

不同 TiO₂ 添加量的 0.1g PLA/TiO₂ 复合膜作用于相同浓度亚甲基蓝溶液的脱色率随时间的变化曲线如图 7 所示。由图可知,随着光照时间的延长,纯 PLA 膜对亚甲基蓝溶液的光催化脱色率几乎不变,而添加了 TiO₂ 的复合膜对亚甲基蓝溶液的脱色率则随着时间的延长逐渐增大,随着 TiO₂ 添加量的增多,复合膜对亚甲基蓝的降解能力增大。

图 8 为不同质量 PLA/TiO₂ (含 5% TiO₂)复合膜作用于同浓度的亚甲基蓝溶液脱色率随时间的变化曲线。由图可知,随着 PLA/TiO₂ 复合膜的量由 0.05g 增加到 0.1g,亚甲基蓝的脱色率也随之增加。这主要是因为随着 PLA/TiO₂ 复合膜含量的增多,与亚甲基蓝溶液的接触面积增大,所以降解速率快速增加。而当 PLA/TiO₂ 复合膜含量由 0.1g 继续增加到 0.2g,亚甲基蓝溶液的降解速率有所减慢,主要是因为复合膜含量太多层叠在一起,膜与溶液的接触面并没有因为复合膜量的增加而增加,且部分膜漂浮在溶液表面,影响紫外光对溶液内部的照射效果;随着降解时间的延长,0.2g PLA/TiO₂

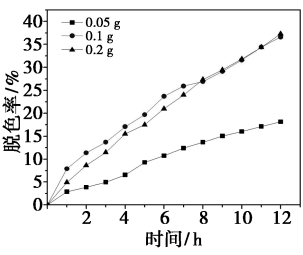


图 8 不同质量 PLA/TiO₂ (含 5% TiO₂)复合膜作用于同浓度的亚甲基蓝溶液脱色率随时间的变化曲线图

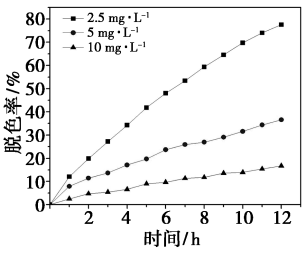


图 9 相同质量的 PLA/TiO₂ 复合膜作用于不同浓度的亚甲基蓝溶液脱色率随时间的变化曲线图

复合膜优势逐渐显示出来,并在 8h 脱色率超过 0.1g PLA/TiO₂ 复合膜的脱色率。

0.1g PLA/TiO₂(含 5% TiO₂)复合膜作用于不同浓度的亚甲基蓝溶液脱色率随时间的变化曲线如图 9 所示。由图可知,随着亚甲基蓝溶液浓度的降低,等量 PLA/TiO₂ 复合膜对亚甲基蓝的降解速率增快,其中溶液浓度为 2.5mg/L 时,复合膜在 12h 对亚甲基蓝的脱色率达到了 77.54%,表明 PLA/TiO₂ 复合膜对较低浓度的亚甲基蓝溶液的降解效果更加显著。

3 结论

(1)水蒸汽辅助法制备 PLA 多孔膜的最佳条件为:CH₂Cl₂ 为溶剂、PLA 浓度 3%、相对环境湿度为 83%、不添加表面活性剂。

(2)TiO₂ 的加入会使多孔膜孔的有序性下降,PLA 膜的结晶性能较好,TiO₂ 的添加使得 PLA 结晶度略有降低,晶粒尺寸略有减小。

(3)对于同浓度的亚甲基蓝溶液,其光催化脱色率随 PLA/TiO₂ 复合膜中 TiO₂ 添加量的增大而增大,随复合膜用量的增多先增大后减小;而对于不同浓度的亚甲基蓝浓度,相同量的 PLA/TiO₂ 复合膜,亚甲基蓝浓度越低,其脱色率就越大,降解效果越好。

参考文献

- [1] 孟范平,易怀昌.各种吸附材料在印染废水处理中的应用[J].材料导报,2009,23(13):69-73.

- [2] 任南琪,周显娇,郭婉茜等.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [3] 胡春光,辛伟,李俊良.铁锰复合氧化物吸附偶氮染料酸性红 B 的性能研究[J].科学技术与工程,2009,9(10):2692-2697.
- [4] 王爱民,杨立红,张素娟,等.电化学方法治理含染料废水的现状与进展[J].工业水处理,2001,21(8):4-7.
- [5] 聂冬,金明姬,董薇巍,等.高级氧化法在水处理领域中的应用研究[J].延边大学农学学报,2014,36(2):179-185.
- [6] 张旋,王启山.高级氧化技术在废水处理中的应用[J].水处理技术,2009,35(3):18-21.
- [7] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等.半导体光催化研究进展与展望[J].化学物理学报,2003,16(5):339-349.
- [8] 李静谊,斯琴高娃,刘丽娜.TiO₂/膨润土光催化降解有机污染物[J].物理化学学报,2007,23(1):16-20.
- [9] Hsieh T M, Benjamin C W, Narayanan K, et al. Three-dimensional micro-structured tissue scaffolds fabricated by two-photon laser scanning photolithography [J]. Biomaterials, 2010,31(30):7648-7652.
- [10] Vozzi G, Flaim C, Ahluwalia A, et al. Fabrication of PLGA scaffolds using soft lithography and microsyringe deposition [J]. Biomaterials, 2003,24(14):2533-2540.
- [11] 汪昊.聚乳酸复合材料的制备及性能[D].广州:华南理工大学,2013.
- [12] Ozkoc G, Kemaloglu S. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009,114(4):2481-2487.
- [13] He G F, Cai Y B, Zhao Y, et al. Electrospun anatase-phase TiO₂ nanofibers with different morphological structures and specific surface areas[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013,398:103-111.

收稿日期:2016-09-26

细菌“活墨水”可用于 3D 生物打印

——加入不同菌种形成不同三维结构

美国《科学》杂志在线版、物理学家组织网近日报告了一项 3D 生物打印领域的最新突破:欧洲科学家团队研发出一种包含细菌的“活墨水”,可依据所添加细菌的不同种类,形成各种不同的三维结构,未来有望用于皮肤和器官移植。

皮肤和器官移植可以拯救很多患者,但这项技术存在来源不足、排异反应等弊端。3D 生物打印被认为是一种解决之道,因此成为当前医学领域热门的研究方向,不过,其面临的最主要问题之一是生物打印材料研究进展缓慢。通常 3D 打印所用的“墨水”都是塑料或金属粉末等无生命物质,适合制造一些高强度材料,但生物相容性材料,譬如皮肤移植,对柔软度和韧性要求极高,传统“墨水”完全不符合要求。

此次,来自苏黎世联邦理工学院复合材料实验室的研

究团队,研发出一种内含不同种类细菌的 3D 打印“活墨水”,依据各种类型细菌的特性,适用于皮肤移植、化学物质降解等多领域。

该“墨水”的主要成分是一种具有生物相容性的水凝胶,由透明质酸、长链糖分子及热解硅石组成,细菌可以在其中存活。凝胶中加入了活体——包括恶臭假单胞菌和木醋杆菌,前者可用于降解化工生产中常见的废弃物,而后者合成的纤维素可用于皮肤移植及器官移植。

这项新成果现被命名为“功能性活墨水”,十分环保、安全,对人体及环境完全无害。它就相当于一个载体,在其中增加一种细菌,随之也会给该“墨水”扩展一项功能。研究团队成员表示,未来采用这种“活墨水”的 3D 打印,将会在无数可能的领域发挥其巨大潜力。

(新型)