

doi: 10.16104/j.issn.1673-1891.2022.03.012

聚乳酸/二氧化硅静电纺丝复合纤维膜的制备与表征

朱林林¹, 李 瑞¹, 史正波², 金效齐¹, 李 席¹

(1. 功能粉体材料蚌埠市实验室, 蚌埠学院, 安徽 蚌埠 233030;

2. 蚌埠市神舟机械有限公司, 安徽 蚌埠 233000)

摘要:为提高聚乳酸(PLA)静电纺丝纤维膜的热性能及机械性能,以 PLA 为基体,正硅酸乙酯为 SiO₂ 前驱体,通过溶胶-凝胶法和静电纺丝工艺制备 PLA/SiO₂ 复合纤维膜。研究表明:通过静电纺丝, SiO₂ 被成功引入 PLA 基体制备成纤维膜,其中 PLA 呈非晶态,且 SiO₂ 增大了 PLA 的分子间距; SiO₂ 的引入可以显著提高 800 °C 时的残余量; SiO₂ 可以提高复合纤维膜的断裂强度和断裂伸长率,且当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1% 时,断裂强度和断裂伸长率分别提高至 2.82 MPa 和 42.2%; 静电纺丝纤维膜内的纤维无序排列,粗细不均匀, SiO₂ 引入后, PLA 的孔洞更加明显、致密。总之, SiO₂ 引入 PLA 基体后,复合纤维膜在 800 °C 的残余率显著提高,断裂强度及断裂伸长率改善,且形成致密的孔洞结构。

关键词:聚乳酸; 二氧化硅; 静电纺丝; 复合纤维膜

中图分类号: TQ31 文献标志码: A 文章编号: 1673-1891(2022)03-0062-06

Preparation and Characterization of Polylactic Acid/Silicon dioxide Electrospinning Composite Fiber Membrane

ZHU Linlin¹, LI Rui¹, SHI Zhengbo², JIN Xiaoqi¹, LI Xi¹

(1. Functional Powders Materials Laboratory of Bengbu City, Bengbu University, Bengbu, Anhui 233030, China;

2. Bengbu Shenzhou Machinery Co., Ltd, Bengbu, Anhui 233030, China)

Abstract: In order to improve the thermal and mechanical properties of polylactic acid (PLA) electrostatic spinning fiber membrane, PLA/SiO₂ composite fiber membrane was prepared by sol-gel method and electrostatic spinning process, which was based from PLA as matrix and ethyl orthosilicate as silica precursor. The results showed that SiO₂ was successfully introduced into the PLA matrix, and the fiber membranes were prepared by electrostatic spinning. PLA composites prepared were amorphous and SiO₂ increased the molecular spacing of PLA. The introduction of SiO₂ could greatly increase the residual amount at 800 °C. SiO₂ could improve the tensile strength and elongation at break of the fiber membrane composites. As 1% of $\omega(\text{SiO}_2)$ is added, the tensile strength and elongation at break increased to 2.82 MPa and 42.2%, respectively. The fibers in the electrostatic spinning fiber films were disordered, and the fiber thickness was not uniform. The holes of PLA were more obvious and dense when SiO₂ was introduced. In conclusion, when SiO₂ was introduced into PLA matrix, the residual amount at 800 °C, the tensile strength and the elongation rate at break were significantly improved, and a compact pore structure was formed.

Keywords: Polylactic acid; silicon dioxide; electrostatic spinning; fiber membrane composite

0 引言

聚乳酸(Polylactic acid, PLA),是一种热塑性聚酯高分子材料,其生物相容性好,安全无毒,可完全

降解为 CO₂ 和 H₂O,是公认的环境友好型材料^[1-2]。作为替代传统聚合物的一种生物基高分子材料,其应用涉及及生物医疗、食品添加、工业包装等多个领域^[3]。但 PLA 的固有缺陷如脆性大、耐热温度不高、

收稿日期: 2022-05-19

基金项目:安徽省高等学校自然科学研究重点项目(KJ2020A0748);安徽省高等学校省级质量工程项目(2019xfxm79, 2021xsxxkc161);蚌埠学院博士启动经费(BBXY2018KYQD11);安徽省科技创新项目(201907d07050004);蚌埠学院质量工程项目(2020kcszjyxm9)。

作者简介:朱林林(1983—),女,安徽怀远人,讲师,博士,研究方向:高性能高分子材料、复合材料。

吸水性差等,限制了其使用范围^[4]。因此,为了拓展PLA的应用范围,需要对PLA进行改性以改善其性能。静电纺丝是通过将聚合物熔体或溶液液滴施加电压而产生极细的纤维从而构筑多孔材料^[5-6],可赋予纤维内部或表面具有完整连续的多孔结构、极高的比表面积、可调的孔隙率和延展性,在过滤、能源和生物医用等领域具有非常优越的应用性能^[7-10]。

PLA可以通过与有机物或无机物复合以改善其使用性能。例如PLA与聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[11]、聚己内酯(PCL)^[12]等共混可以改善韧性;PLA与无机纳米粒子如氧化石墨烯^[13]、蒙脱土^[14]等复合可以改善综合性能。二氧化硅(SiO₂)作为一种常用无机填料,白色、无毒、分散性高、化学稳定性良好,在PLA基体中的应用研究较多。例如Ye等^[15]将SiO₂等金属氧化物添加到PLA基体中,制备成膜,具有良好的油水分离效果;Bouamer^[16]等采用铸造法制备了聚乳酸/SiO₂/Al₂O₃复合薄膜,使得PLA的结晶度有所提高;Zuo等^[17]为提高PLA接枝竹纤维/PLA复合材料的性能,添加纳米SiO₂构建相容界面,结果表明:随着纳米SiO₂质量分数的增加,力学强度和耐水性能显著提高,且当质量分数为1.5%时,力学性能和耐水性最佳;Song等^[18]利用改性的SiO₂制备黄麻/PLA复合材料提高力学性能和热稳定性,且SiO₂的加入可以改善黄麻/PLA的界面附着力。但是对于利用溶胶凝胶法和静电纺丝工艺来研究SiO₂改性PLA纤维的研究尚不是很多。

本文以正硅酸乙酯为SiO₂前驱体,采用溶胶凝胶法制备SiO₂预制液,利用静电纺丝制备PLA/SiO₂复合纤维膜。通过傅里叶红外(FTIR)、X射线衍射(XRD)分析复合纤维膜的结构,利用热失重(TGA)分析其热性能,用扫描电镜(SEM)观察其微观结构,并测试复合纤维膜的拉伸性能。

1 试验原料、样品制备与分析仪器

1.1 试验原料

市售聚乳酸(PLA):纺丝级,美国Natureworks公司;正硅酸乙酯(TEOS),稀盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;蒸馏水:实验室自制。

1.2 样品制备

1) 正硅酸乙酯的预水解

称取一定质量的正硅酸四乙酯(TEOS)于圆底烧瓶中,滴入蒸馏水,两者配比为n(TEOS):n(H₂O)

=1:4,在混合物中滴加稀盐酸调节pH值至3~4,搅拌均匀,于25℃下持续搅拌2h,完成正硅酸乙酯的水解。

2) 聚乳酸/正硅酸乙酯纺丝液的制备

将PLA颗粒于80℃下烘4h。将PLA溶解于二氯甲烷中,配置成质量分数为6%的PLA溶液,在溶液中加入一定量的预水解TEOS,保持45℃磁力搅拌8h,使得预水解的TEOS完全溶解在PLA溶液中,形成纺丝液。

3) 静电纺丝

利用20 mL规格的注射器抽取步骤2中纺丝液,在静电纺丝机上纺丝,注入流速为200 mL/min,收丝辊转速为250 r/min。在不同电压、不同SiO₂含量(折算)下制备一系列PLA/SiO₂静电纺丝纤维膜,烘干,具体样品名称及对应参数和SiO₂添加量(相对于PLA基体,用 $\omega(\text{SiO}_2)$ 表示)如表1所示。

表1 样品名称及对应参数和SiO₂添加量

序号	样品名称	电压/kV	聚乳酸质量分数/%	$\omega(\text{SiO}_2)/\%$
1	PLA14-0	14	6	0
2	PLA16-0	16	6	0
3	PLA16-0.5	16	6	0.5
4	PLA16-1	16	6	1
5	PLA16-3	16	6	3
6	PLA18-0	18	6	0

1.3 分析表征

1) 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

以溴化钾做背底,采用压片的方法制取样品,在美国Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪上做红外光谱扫描分析。

2) X射线衍射分析(XRD)

X射线衍射测试是采用日本Smart Lab SE衍射仪对样品晶体结构进行分析,试验采用纤维状分析,在2 θ 为5~85°范围内进行扫描。

3) 热失重分析(TGA)

热失重分析是将样品在德国NETZSCH STA 2500 TGA设备上测试。测试气氛为氮气,升温速率为10℃/min,温度范围:室温~800℃。

4) 场发射电镜(FESEM)

PLA/SiO₂复合材料表面通过喷金处理提高样品的导电性,采用捷克TESCAN MIRA LMS型SEM对薄膜样品表面微观形貌进行观察,操作电压10 kV。

5) 拉伸试验

样品剪成尺寸(100 mm×10 mm)相同的长方形样条,在日本岛津 AGS-X-10kN 型万能拉伸试验机上进行拉伸测试。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

PLA 与 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1% 的静电纺丝纤维膜样品的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知,2 个样品均出现了 $3\ 400\sim 3\ 510\ \text{cm}^{-1}$ 处的属于 O-H 的伸缩振动吸收峰,这主要是由于样品中含有少量水分形成的;出现在 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰可能是 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动引起的;出现在 $1\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 左右处峰为 PLA 端羧基中 C=O 伸缩振动峰;位置在 $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分别对应 C-O 振动和 C-H 变形振动;位置在 $1\ 129\ \text{cm}^{-1}$ 处峰对应 C-O-C 反对称和对称伸展振动峰。

对比 2 条曲线,可以发现,与纯 PLA 试样相比, SiO_2 引入 PLA 基体后, PLA/ SiO_2 复合纤维膜的 FTIR 谱图在 $458\ \text{cm}^{-1}$ 和 $797\ \text{cm}^{-1}$ 位置出现了 2 个新的吸收峰,分别对应于 Si-O-Si 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰^[19]。Si-O-Si 的另外一个不对称伸缩振动峰位置大约在 $1\ 089\ \text{cm}^{-1}$ ^[15],从图 1 可以发现,随着 SiO_2 的引入, $1\ 089\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰更加强烈,这是因为随着 SiO_2 的引入, Si-O-Si、Si-O-C(约 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$) 以及 C-O-C 基团 3 者叠加所致。这说明 SiO_2 存在于复合纤维膜中,且 PLA 和 SiO_2 可能不是简单的物理混合,有可能发生了化学键的结合。

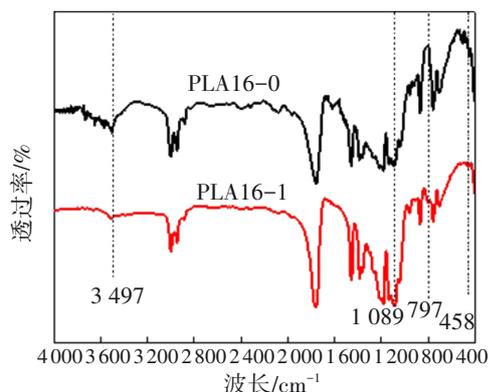


图 1 PLA 复合纤维膜的 FTIR 谱

2.2 XRD 分析

图 2 为 PLA/ SiO_2 静电纺丝复合纤维膜的 XRD 对照分析图。从图 2 可以看出,4 种样品大约在 $15\sim 21^\circ$ 之间出现了强度较弱、大而宽的弥散状衍射峰,

说明 PLA 电纺纤维呈非晶态、无定型,这主要是因为电纺过程中溶剂挥发速度非常快,PLA 分子链很难排列成长链有序结构形成晶体^[20]。 SiO_2 加入 PLA 基体后,非晶衍射峰位置出现了不同程度的左移,添加量越多,峰的左移程度越高,尤其是当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 3% 时样品的衍射峰由 PLA 的 20.17° 左移至 15.66° ,且峰变得相对较窄,更加尖锐一些,说明 SiO_2 的引入可以提高聚乳酸的结晶性能。

对于非晶衍射,根据准 Bragg 公式可近似计算出相邻原子或分子之间的平均距离。PLA 静电纺丝纤维膜的非晶衍射峰位置 $2\theta=20.17^\circ$,计算得到相邻分子间距为 $0.54\ \text{nm}$,当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 3% 时样品的非晶衍射峰位置 $2\theta=15.66^\circ$,计算得到相邻分子间距为 $0.70\ \text{nm}$,这主要是因为 SiO_2 引入后,插层进入 PLA 分子间,增加了 PLA 的分子间距引起的。

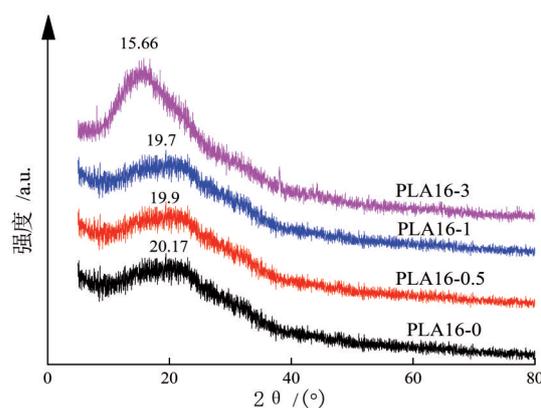


图 2 电纺 PLA 复合纤维膜的 XRD 图谱

2.3 热失重分析

通过 TGA 分析对样品的热稳定性进行了测试。图 3 为电压为 16 kV,不同 SiO_2 质量分数 PLA 静电纺丝纤维膜的 TGA 曲线,相关热失重数据如表 2 所示。

从图 3 可以看到,PLA 复合纤维在 270°C 之前,失重较少,但随着温度升高,均出现了 $280\sim 380^\circ\text{C}$ 之间的快速失重,这是由于 PLA 的分解导致。对比图 3 中不同 SiO_2 含量的热失重及表 2 中数据可知, SiO_2 的加入,对复合材料 T_5 (失重 5% 对应温度)和 T_{10} (失重 10% 对应温度)影响不是特别明显,仅仅可以略微提高复合材料的热稳定性, $\omega(\text{SiO}_2)$ 为 1% 时 T_5 和 T_{10} 最高,分别达到 312°C 和 322°C ,比 PLA 基体的 303°C 和 318°C 略高一些,这主要是由于 SiO_2 的存在限制了 PLA 分子的链运动,延迟了复合材料的热降解。但是当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 增加至 3% 时,复合材料的 T_5 和 T_{10} 均下降,这可能是因为 PLA 基体中的 SiO_2 粒子

发生团聚,粒子内间距小,PLA分子链不能进入其中,形成一种类似“烟囱”的结构,热分解小分子挥发性物质能够通过这些“烟囱”结构挥发,因而热分解温度下降;当 SiO_2 粒子含量较少,这种结构较少,“烟囱”效应不明显。

从图3和表2可知, SiO_2 的加入可以显著提高复合材料在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的残余量。纯的PLA基本可以完全分解,残余率为0, $\omega(\text{SiO}_2)$ 分别为0.5%、1%和3%的样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的残余率分别为1.64%、2.6%和5.19%,这主要是由于不能分解的 SiO_2 的加入造成的,燃烧后的残渣会在PLA燃烧过程中形成一层阻隔层,提高PLA的阻燃特性,因此 SiO_2 的引入一定程度上会提高材料的阻燃特性。

表2 样品的 T_5 、 T_{10} 及 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 残余量

序号	样品名称	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{10} / ^\circ\text{C}$	$800\text{ }^\circ\text{C}$ 残余量 / %
1	PLA14-0	289	301	0
2	PLA16-0	303	318	0
3	PLA16-0.5	298	311	1.64
4	PLA16-1	312	322	2.6
5	PLA16-3	292	311	5.19
6	PLA18-0	213	317	0

注: T_5 —失重5%对应温度, T_{10} —失重10%对应温度。

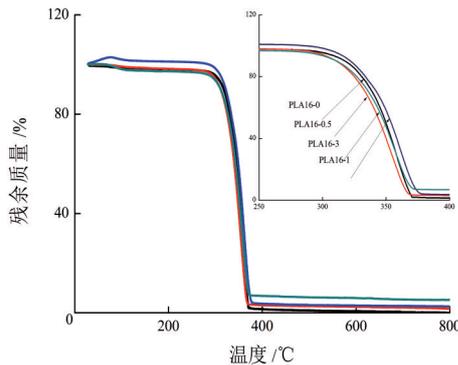


图3 不同 SiO_2 质量分数PLA电纺纤维膜的TGA曲线

图4为不同电压下PLA静电纺纤维膜的TGA曲线。从图4可知,14 kV、16 kV和18 kV电压下的PLA纤维膜的 T_{10} 相差不是很大,但是18 kV下的 T_5 明显较低,这可能是由于电压增大,溶剂挥发速度加快,PLA的结构相对不规整导致的。

2.4 拉伸试验

图5为不同 $\omega(\text{SiO}_2)$ 的PLA复合纤维膜的断裂

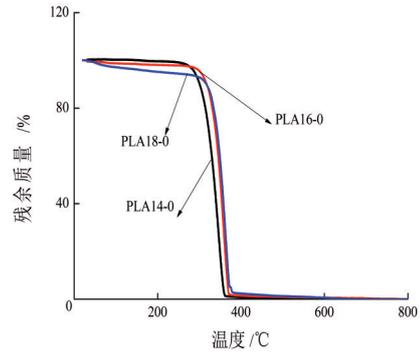


图4 不同电压下电纺PLA纤维膜的TGA分析

强度和断裂伸长率对比曲线图。从图5可以看到,随着 SiO_2 质量分数的增加,PLA静电纺复合纤维膜的断裂强度和断裂伸长率基本出现一个先增加后下降的趋势。二者都是在 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为1%时达到峰值,分别2.82 MPa和42.2%,相较于纯PLA的2.27 MPa和28%,分别提高了24.2%和50.7%。这可能是因为高压静电作用下,引入的 SiO_2 和PLA基体发生了键的结合,限制了PLA分子的链运动和形变,增加了材料断裂时体系的断裂强度,并且在拉伸过程中, SiO_2 粒子可以承受从PLA基体转移过来的部分应力,使得拉伸过程中的裂纹发生偏转,能耗加大,断裂强度提高。当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 继续增大时,可能会发生团聚现象,形成应力集中点,使拉伸强度和断裂伸长率均降低。

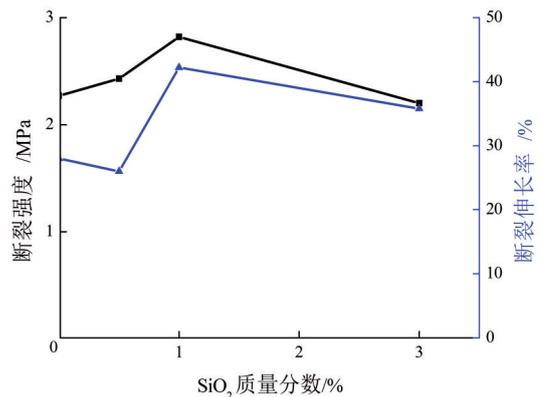


图5 不同 $\omega(\text{SiO}_2)$ 的PLA复合纤维膜的断裂强度与断裂伸长率

结合复合纤维的XRD结论,当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为1%及以下时, SiO_2 引入量较少时,对PLA基体的层间距影响不是很大,且 SiO_2 的引入可以提高材料的结晶性能,因此力学性能有所提高,当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为3%时,PLA基体的层间距增大占主要作用,分子之间相互

作用力减弱,因此断裂伸长率和断裂强度又呈现下降的趋势。

2.5 SEM分析

图6为PLA及其 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为1%时的静电纺纤维膜的SEM图片。从图中可以看到,PLA及其复合材料的静电纺纤维膜的内部呈纤维状,且纤维无序排列。对比左图和右图可知,加入 SiO_2 后,PLA的孔洞更加明显、致密,因此,材料的断裂强度和断裂伸长率在 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为1%以下时,均呈现上升的趋势。从图6可知,2种样品的纤维粗细不均匀,这可

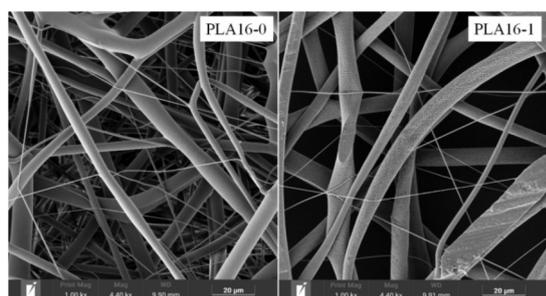


图6 PLA及其复合电纺纤维膜SEM照片

能是由于溶液在温度较低时出现了浓度不均匀,导致在针尖表面电荷分布不均匀,针头处的丝不是直接垂直到接收板上造成。

3 结论

以PLA为基体,正硅酸乙酯为 SiO_2 为前驱体,通过溶胶-凝胶法和静电纺丝工艺制备PLA/ SiO_2 静电纺复合纤维膜。

1)通过静电纺丝, SiO_2 成功被引入PLA基体中。静电纺纤维膜中的PLA呈非晶态,且 SiO_2 的引入增大了PLA基体的分子间距。

2) SiO_2 的引入并没有显著改善PLA复合纤维膜的热稳定性,但是显著提高了800℃的残余量。

3) SiO_2 的引入可以提高复合纤维膜的拉伸强度和断裂伸长率,当 $\omega(\text{SiO}_2)$ 为1%时,断裂强度和断裂伸长率分别提高到2.82 MPa和42.2%。

4)静电纺纤维膜内的纤维无序排列,且纤维粗细不均匀, SiO_2 引入后,PLA的孔洞更加明显,更加致密。

参考文献:

- [1] NOOTSUWAN N, WATTANATHANA W, JONGRUNGRUANGCHOK S, et al. Development of novel hybrid materials from polylactic acid and nano-silver coated carbon black with distinct antimicrobial and electrical properties[J]. J Polym Res, 2018 (25): 90 - 102.
- [2] SONG J, ZHANG B, LU Z, et al. Hierarchical porous poly(L-lactic acid) nanofibrous membrane for ultrafine particulate aerosol filtration[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019(11), 46261 - 46268.
- [3] PALMA-RAMI'REZ D, TORRES-HUERTA A M, DOMI'NGUEZ-CRESPO M A, et al. An assembly strategy of polylactic acid (PLA)- SiO_2 nanocomposites embedded in polypropylene (PP) matrix[J]. J Mater Res Technol, 2021(14): 2150 - 2164.
- [4] JAMNONGKAN T, KAMLONG N, THIANGTRONG N, et al. Comparison the physical and antimicrobial properties of poly(lactic acid) film and its composites with ZnO nanoparticles[J]. Key Engineering Materials, 2018, 772: 100 - 104.
- [5] WANG C, LU W W, WANG M. Bicomponent fibrous scaffolds made through dual-source dual-power electrospinning: dual delivery of rhBMP-2 and Ca-P nanoparticles and enhanced biological performances[J]. J Biomed Mater Res A, 2017, 105(8): 2199 - 2209.
- [6] ZHANG D L, ZHA J W, LI W K, et al. Enhanced thermal conductivity and mechanical property through boron nitride hot string in polyvinylidene fluoride fibers by electrospinning[J]. Compos Sci Technol, 2018, 156: 1 - 7.
- [7] QIN Y, SHEN H, HAN L, et al. Mechanically robust janus poly(lactic acid) hybrid fibrous membranes toward highly efficient switchable separation of surfactant-stabilized oil/water emulsions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 50879-50888.
- [8] 王雪芳,刘景艳,王鸿博,等.聚乳酸纳米纤维的电纺制备及影响因素[J].高分子材料科学与工程,2014,30(8): 161 - 166.
- [9] YANG H M, MA S Y, YANG G J, et al. Synthesis of La_2O_3 doped Zn_2SnO_4 hollow fibers by electrospinning method and application in detecting of acetone[J]. Appl Surf Sci, 2017, 425: 585 - 593.
- [10] SUN Z, FAN C, TANG X, et al. Characterization and antibacterial properties of porous fibers containing silver ions[J]. Appl Surf Sci, 2016, 387(30): 828 - 838.
- [11] 郝菲菲,刘立志.PBAT/PLA共混物的热力学性能和结晶性能的研究[J].塑料工业,2019,47(6): 86 - 91.
- [12] 谷琳,朱钰婷,何家隆,等.基于双转子连续混炼挤出机的聚乳酸/聚己内酯可降解共混物制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2021,37(9):66 - 73+79.
- [13] ZHOU G, WANG K P, LIU H W, et al. Three-dimensional polylactic acid@graphene oxide/chitosan sponge bionic filter:

- highly efficient adsorption of crystal violet dye[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 113: 792 - 803.
- [14] 吕若昀,田瑶,张杰,等.有机改性蒙脱土对聚乳酸-聚丁二酸丁二醇酯合金的增容效应[J].*复合材料学报*,2021,39: 1-11.
- [15] YE B, JIA C, LI Z, et al. Solution-blow spun PLA/SiO₂ nanofiber membranes toward high efficiency oil/water separation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(37): 49103 - 49111.
- [16] BOUAMER A, BENREKA N, YOUNES A. Characterization of polylactic acid ceramic composites synthesized by casting method[J]. *Mater Today*, 2021(42): 2959 - 2962.
- [17] ZUO Y, CHEN K, LI P, et al. Effect of nano-SiO₂ on the compatibility interface and properties of polylactic acid-grafted-bamboo fiber/polylactic acid composite[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 157: 177 - 186.
- [18] SONG X, FANG C, LI Y, et al. The characterization of mechanical properties of Jute/PLA composites with modified nano SiO₂ by coupling agent[J]. *Research Square*, 2021, 4(28): 317368.
- [19] 刘盟盟,蔡以兵,靳子昂,等.聚乳酸/纳米SiO₂复合纤维的制备及力学性能[J].*材料导报B:研究篇*,2015,29(1):96-100.
- [20] 田仁平.电纺聚乳酸纤维结构调控及其应用[D].南昌:东华理工大学,2016.