

DOI: 10.19398/j.att.201801018

引用格式:李惠军,李璐璐,孟琳琳.中空多孔聚乳酸纤维膜制备及疏水吸油性研究[J].现代纺织技术,2019,27(3):1-4.

# 中空多孔聚乳酸纤维膜制备及疏水吸油性研究

李惠军,李璐璐,孟琳琳

(新疆大学纺织与服装学院,乌鲁木齐 830046)

**摘要:**以聚乳酸(PLA)为壳层,聚乙烯醇(PVA)为芯层,采用同轴静电纺丝技术制备纤维膜,经水洗去除水溶性聚乙烯醇(PVA),得到具有良好的疏水性和吸油性的中空多孔 PLA 纤维膜。分析了 PLA 溶液中不同比例的二氯甲烷(DCM)/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)二元混合溶液体系及纺丝距离对纤维直径及表面形貌的影响,测试纤维膜的静态水接触角、吸油倍率,分析疏水吸油性能。结果表明:在适当的溶剂比和纺丝距离时可以制备表面具有多孔结构的纤维膜,制备得到的中空多孔 PLA 纤维膜的水接触角为  $136.4^\circ$ ,吸油倍率可达到  $71.4\text{g/g}$ ,具有良好的疏水性和吸油性。

**关键词:**同轴静电纺;中空多孔;聚乳酸;疏水性;吸油性

**中图分类号:**TQ 342.86 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-265X(2019)03-0001-04

## Preparation of Poly(Lactic Acid) Porous Hollow Fiber Membrane and Studies on Hydrophobic Oil Absorption

LI Huijun, LI Lulu, MENG Linlin

(College of Textiles and Clothing, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Polylactic acid (PLA) was used as the shell layer and polyvinyl alcohol (PVA) was used as the core layer to prepare fiber membrane by Coaxial electrospinning technology. The water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) was removed by water washing to obtain hollow porous PLA fiber membrane with good hydrophobicity and oil absorption. The effects of different proportions of dichloromethane (DCM)/N and N-dimethylformamide (DMF) binary mixed solution system in PLA solution and the spinning distance on the fiber diameter and surface morphology were analyzed. Meanwhile, the static water contact angle and oil absorption rate of fiber membranes were tested, and hydrophobic oil absorption performance was analyzed. The results showed that the fiber membrane with porous structure could be prepared under the conditions of appropriate solvent ratio and spinning distance. The water contact angle of the prepared hollow porous PLA fiber membrane was  $136.4^\circ$ , and the oil absorption rate could reach  $71.4\text{g/g}$ . It has good hydrophobicity and oil absorption properties.

**Key words:** coaxial electrospinning; hollow porous; poly(lactic acid); hydrophobicity; oil absorption

中空纤维是近年来被广泛关注的新型纤维,具有比普通纤维更高的比表面积,且具有强大的芯吸效应<sup>[1]</sup>,在组织工程<sup>[2]</sup>、过滤<sup>[3-5]</sup>、油水分离<sup>[6-8]</sup>等领

域应用广泛。在中空纤维的基础上加入表面多孔结构,可以使其比表面积更高,芯吸效果更强。

聚乳酸是一种具有良好疏水、吸油性的可降解材料。本研究以聚乳酸(PLA)为壳层,聚乙烯醇(PVA)为芯层,采用同轴静电纺丝技术制备表面具有多孔结构的芯壳型 PVA/PLA 纤维膜,然后经过

收稿日期:2018-03-12 网络出版日期:2018-09-21

作者简介:李惠军(1964-),乌鲁木齐人,副教授,主要从事纺织工艺、设备及计算机应用教学方面的研究。

超声震荡水洗除去芯层 PVA, 得到中空多孔 PLA 纤维膜。壳层 PLA 溶液采用两种挥发性不同的二氯甲烷(DCM)/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)二元混合溶液体系, 研究不同比例的 DCM/DMF 二元混合溶液体系及纺丝距离对纤维直径及表面形貌的影响, 对纤维膜的静态水接触角进行测量, 并测试其吸油倍率, 分析疏水吸油性能。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与设备

材料及试剂: 聚乳酸(PLA)(美国 Natureworks 6752D); 聚乙烯醇(PVA)(天津大茂化学试剂厂); 二甲基亚砷(DMSO)(分析纯, 天津大茂化学试剂厂); N,N-二甲基甲酰胺(DMF)(分析纯, 天津欧博凯化工有限公司); 二氯甲烷(DCM)(分析纯, 天津市百世化工有限公司)。

设备: BS24S 型电子天平; DF-101S 集热式磁力加热搅拌器; 直流高压电源(天津东文高压电源股份有限公司); JTB-1800D 双道注射泵(TYM 建源); 接收转筒(深圳市同理微纳科技有限公司); SY-150 型超声波振荡仪(上海宁商超声仪器有限公司); SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); JEM-2100 型透射电子显微镜(日本电子株式会社); SL008 接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司)。

### 1.2 纺丝液制备

称取 1 g PLA 溶于 10 mL 一定体积比的 DCM/DMF 混合溶剂中作为皮层溶液, 称取 0.3 g PVA 溶于 5 mL DMSO 中做为芯层溶液。在室温下采用磁力搅拌器搅拌 6 h 至完全溶解, 得到均一稳定的纺丝液, 静置 30 min 除泡。

### 1.3 中空多孔聚乳酸纤维膜的制备

将 PLA 和 PVA 两种纺丝液置入注射器, 分别安装在注射泵的 A、B 两道上。纺丝电压 18kV, 经由喷丝头喷出, 经过空气冷却, 落到接收滚筒上, 得到具有皮芯结构的纤维膜。将所得纤维膜置于去离子水中超声处理 12h, 烘干得到中空多孔 PLA 纤维膜。并将 PLA 溶液以相同的纺丝参数单独纺丝, 制备 PLA 纤维膜。

### 1.4 纤维形态结构测试

用扫描电子显微镜观测纤维的表面形态结构。用 Adobe Photoshop CS6 软件测量 SEM 图像上纤维的直径及纤维表面孔隙的长度、宽度。

### 1.5 纤维膜疏水吸油性能测试

#### 1.5.1 接触角

用接触角仪测量样品的静态接触角, 分别用蒸馏水和菜籽油测量材料的疏水性和吸油性。同时测量 PLA 纤维膜和 PLA/PVA 皮芯结构纤维膜的接触角作为对照。

#### 1.5.2 吸油倍率

称取一定质量的干燥 PLA 纤维、PLA/PVA 皮芯结构纤维和 PLA 中空纤维, 将其放入硅油中, 每隔一定时间取出, 滴滴 3 min 之后分别称取纤维的质量。如此连续测定直至质量不再变化。吸油倍率按照式(1)计算:

$$Q = (m_2 - m_1) / m_1 \quad (1)$$

式中:  $Q$  为吸油倍率;  $m_1$  为纤维吸油前的质量, g;  $m_2$  为纤维吸油后的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂质量比对纤维形貌及孔隙影响

图 1 为 DCM/DMF 体积比不同时 PLA 中空多孔纤维的 SEM 图像, 纺丝距离为 20 cm。纯 DCM 作为溶剂时, 纺丝液在喷出时溶剂挥发非常快, 导致喷丝头严重堵塞, 不能正常纺丝。通过添加挥发性较弱的 DMF 来改善喷丝头堵塞现象。不同 DCM/DMF 体积比时 PLA 多孔纤维的形态参数如表 1 所示。当 DCM 与 DMF 的体积比从 6:4 增加到 9:1 时, 纤维直径逐渐减小, 当 DCM/DMF 的比例为 8:2 时, 纤维表面开始产生孔洞结构, 比例为 9:1 时表面产生大量孔洞且孔径较大。这主要是由于溶剂 DCM 沸点较低, 在静电纺丝过程中其快速挥发导致射流表面温度迅速降低, 空气中水蒸汽遇冷凝聚在射流表面形成微小水珠, 射流经过拉伸、分裂、固化成型时, 水珠挥发后在纤维表面留下小孔形成多孔纤维。结果表明, 当 DCM/DMF 体积比为 9:1 时, 表面产生大量孔洞且孔径较大。

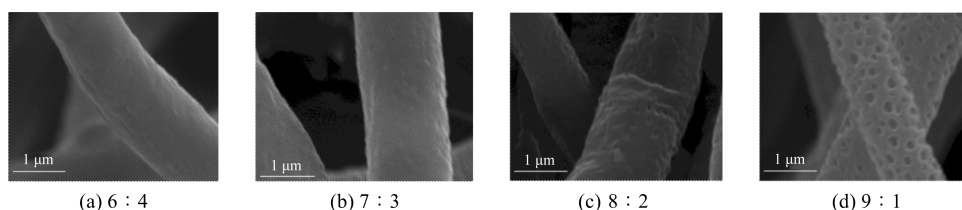


图 1 DCM/DMF 体积比不同时 PLA 中空多孔纤维形态的 SEM 图像

表 1 DCM/DMF 体积比不同时 PLA 中空多孔纤维形态参数

样品	DCM/DMF/(V/V)	平均直径/ $\mu\text{m}$	平均孔径/nm
a	6:4	1.56	0
b	7:3	1.50	0
c	8:2	1.42	66.9
d	9:1	1.12	133.9

## 2.2 纺丝距离对纤维形貌及孔隙影响

图 2 为纺丝距离不同时 PLA 中空多孔纤维的 SEM 图像,DCM/DMF 的体积比为 9:1。不同纺

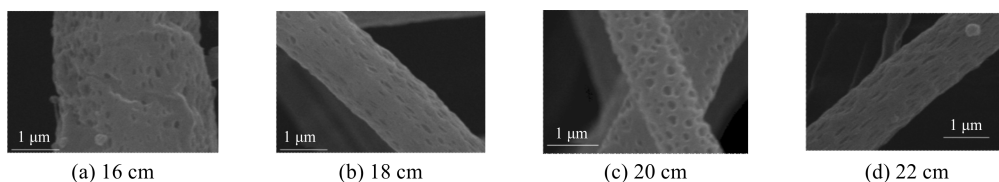


图 2 不同纺丝距离时 PLA 中空多孔纤维的 SEM 图像

表 2 纺丝距离不同时 PLA 中空多孔纤维形态参数

样品	纺丝距离/cm	平均直径/ $\mu\text{m}$	平均孔径/nm
a	16	3.24	153.5
b	18	1.58	155.0
c	20	1.12	267.1
d	22	1.01	133.9

## 2.3 透射电镜分析

图 3 为 PLA 中空多孔纤维的 TEM 图像,可以看出纤维具有中空结构且纤维中空管道凹凸不平,这主要是由于同轴静电纺丝时静电场在同轴复合喷嘴喷丝口处的电场强度分布不均匀,导致皮层和芯层溶液在喷丝口处受力不均匀,被电场力牵伸的射流不能沿纺丝方向运动而发生偏移的现象,从而影响皮芯结构纤维的成型。其次,纤维表面的孔洞使纤维壁看起来破碎。

## 2.4 PLA 中空多孔纤维膜的疏水吸油性

材料表面与水的接触角大于  $90^\circ$  即为疏水表

丝距离时 PLA 中空多孔纤维形态参数如表 2 所示。

当纺丝距离从 16 cm 增加到 22 cm 时,纤维直径逐渐变细,且表面都出现孔洞结构。在纺丝电压一定的情况下,纤维的固化距离越大,纤维拉伸越充分,纤维直径越小。纺丝距离长,DCM 挥发充分,使水蒸气能够充分在纤维表面凝结再蒸发,此时纤维表面的孔洞会致密均匀,当纺丝距离超过一定长度,孔洞就会被拉得细长,近乎闭合。结果表明,纺丝距离对纤维直径及表面形貌的影响较大,随着纺丝距离增大,纤维直径减小,表面孔数量增加,纺丝距离为 20 cm 时,表面产生大量孔洞且孔径较大。

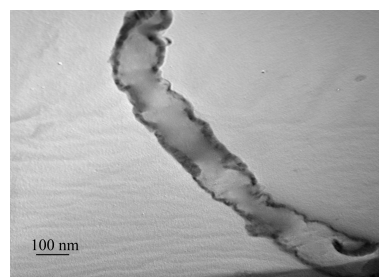


图 3 PLA 中空多孔纤维的 TEM 图像

面,这类材料具有较好的疏水性能。材料表面与油的接触角小于  $90^\circ$  即为亲油表面,若接触角小于  $5^\circ$  则称为超亲油表面,这类材料具有很好的亲油性能。

图 4 为 PLA、PVA/PLA 多孔芯壳和 PLA 中空多孔纤维膜的静态水接触角图像,在相同纺丝条件下得到的 PLA、PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔结构纤维膜的静态水接触角分别为  $115.1^\circ$ 、 $125.3^\circ$  和  $136.4^\circ$ 。

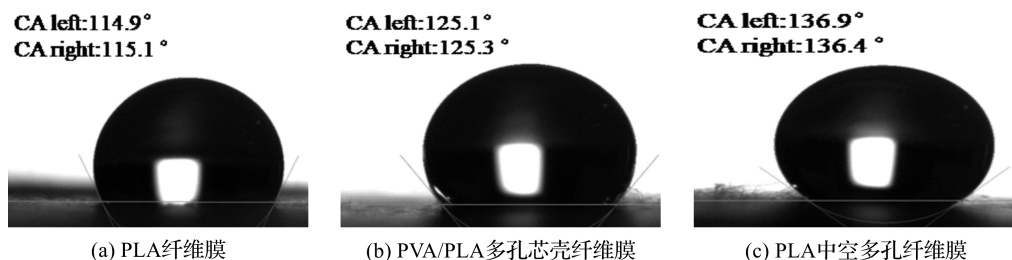


图 4 PLA、PVA/PLA 多孔芯壳和 PLA 中空多孔纤维膜的静态水接触角

PLA、PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔结构纤维膜与油的接触角均为  $0^\circ$ 。PLA 材料是超亲油材料,由于 PLA/PVA 多孔皮芯结构纤维都具有多孔结构,纤维表面的孔洞使纤维与水滴间的摩擦系数增大,表面的粗糙结构能够捕获更多空气,增加表面的疏水性,所以 PLA/PVA 多孔皮芯结构纤维膜与水接触角大于 PLA 纤维膜,疏水性优于 PLA 纤维膜;当将芯层 PVA 除去,制备成 PLA 中空多孔纤维时,因为中空结构为纤维提供了内部空气压强,与纤维表面的孔洞结合形成“空气垫”,使纤维与水分子的接触点更少,液滴就停留在纤维与空气组成的复合表面上,进一步提高疏水性。因此 PLA 中空多孔结构纤维膜的疏水性更优于 PVA/PLA 多孔芯壳结构和纯 PLA 纤维膜。

PLA、PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔结构纤维膜的吸油性能测试结果如表 3 所示,纯 PLA 纤维膜的平均吸油倍率为 6.5 g/g, PVA/PLA 多孔芯壳结构纤维膜平均吸油倍率达到 69.6 g/g, PLA 中空多孔纤维膜平均吸油倍率为 71.4 g/g。由于表面具有多孔结构的纤维能够瞬间吸取油分子,多孔纤维的巨大比表面积能够很好的储油。而中空多孔结构利用材料本身对油的亲和力将油分子吸收到纤维内部,中空结构的芯吸效应更强,使其具有比非中空结构更高的吸油倍率。所以 PLA、PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔纤维膜三种材料,PLA 纤维膜有吸油性,PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔纤维膜吸油性较好,PLA 中空多孔纤维膜吸油性能优于 PVA/PLA 多孔芯壳结构膜。

表 3 PLA、PLA/PVA 多孔皮芯结构、PLA 中空多孔结构纤维膜吸油性能测试结果

样品	吸油前/g	吸油饱和/g	吸油倍率/(g, g <sup>-1</sup> )
PLA	0.006	0.045	6.5
PLA/PVA	0.005	0.353	69.6
中空多孔	0.005	0.362	71.4

### 3 结 论

a) DCM/DMF 体积比及纺丝距离对纤维直径及表面形貌的影响较大,随着 DCM 成分增加和纺

丝距离增大,纤维直径减小,表面孔数量增加。当 DCM 与 DMF 的体积比为 9:1,纺丝距离为 20 cm 时,表面产生大量孔洞且孔径较大。

b) PLA 中空多孔结构纤维膜的疏水性更优于 PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 纤维膜。

c) PLA、PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔纤维膜的吸油倍率分别为 6.5 g/g、69.6 g/g 和 71.4 g/g。

d) PVA/PLA 多孔芯壳结构和 PLA 中空多孔纤维膜吸油性较好,PLA 中空多孔纤维膜吸油性能优于 PVA/PLA 多孔芯壳结构膜。

### 参考文献:

- [1] 刘颖颖, 刘海清. 聚乳酸/聚己内酯(PLLA/PCL)复合球晶多孔材料的制备及其油-水分离性能[J]. 中国科技论文, 2015, 10(18): 2191-2195.
- [2] YANG Y, ZHAO X, LI X, et al. Effects of anti CD44 monoclonal antibody IM7 carried with chitosan polylactic acid-coated nano-particles on the treatment of ovarian cancer [J]. *Oncology Letters*, 2017, 13(1): 99-104.
- [3] WIDJOJO N, CHUNG T S. Pervaporation dehydration of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcohols by 6FDA-ODA-NDA/Ultem® dual-layer hollow fiber membranes with enhanced separation performance and swelling resistance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3): 736-743.
- [4] ZULHAIRUN A K, SUBRAMANIAM M N, SAMAVATI A, et al. High-flux polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane incorporating mesoporous titania nanotubes for gas separation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 180: 13-22.
- [5] LI B B, LIU X Y, ZHANG X Y, et al. Rapid adsorption for oil using superhydrophobic and superoleophilic polyurethane sponge [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(11): 2106-2112.
- [6] LEE M W, AN S, LATTHE S S, et al. Electrospun polystyrene nanofiber membrane with superhydrophobicity and superoleophilicity for selective separation of water and low viscous oil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 10597-10604.
- [7] 彭洪祥, 于志家, 孙晓哲. 新型聚四氟乙烯微孔膜的油水分离特性研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(6): 1084-1088.
- [8] 陈永, 徐君, 白金锋. 煤基管状炭分离膜的制备及油水分离应用[J]. 现代化工, 2007, 27(4): 30-33.