

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.009

明胶改性聚乳酸纤维性能的研究

陈袁曦, 陈小婷, 周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 用己二胺和戊二醛处理聚乳酸 (PLA) 纤维, 在纤维表面引入醛基, 接枝明胶后获得表面亲水改性的 PLA 纤维。接枝明胶在改善纤维亲水性的同时保持了纤维的拉伸强度, 还提高了纤维在碱性溶液中的湿热稳定性。经戊二醛交联, PLA 纤维表面亲水性降低, 水分难与纤维表面接触, 热碱溶液处理后纤维力学损伤程度降低, 进一步提高了 PLA 纤维的湿热稳定性。

关键词: 聚乳酸纤维; 明胶; 戊二醛; 性能

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0037-05

Structure and Properties of PLA Fiber Modified with Gelatin

Chen Yuanxi, Chen Xiaoting, Zhou Xiaodong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : The hydrophilic modification of PLA fiber was conducted by surface grafting of gelatin onto the fibers. After treatment with hexanediamine and glutaraldehyde, the aldehyde groups which could react with gelatin were successfully introduced on the surface of PLA fiber. Modified with gelatin, the fiber exhibits good surface hydrophilic property while maintaining the tensile properties. In addition, its hydrothermal stability in alkali solutions is improved. Gelatin which is crosslinked with glutaraldehyde covers PLA fiber and prevents the fiber from contacting with water. As a result, the damage degree of tensile strength of the fiber decreased, indicating a higher hydrothermal stability.

Keywords : PLA fiber ; gelatin ; glutaraldehyde ; property

聚乳酸 (PLA) 纤维是以可再生的玉米、木薯等农作物淀粉发酵制取的乳酸作为原料, 经聚合、纺丝而制成的一种聚酯纤维^[1-2]。它不仅具有良好的生物相容性, 而且降解产物为二氧化碳和水, 不污染环境, 对生物体无毒副作用, 因此成为生物医学材料领域最受重视的材料之一^[3-5]。但由于 PLA 分子结构中有大量的酯键, 导致亲水性较差^[6], 限制其大量使用。因此, 有必要对 PLA 进行亲水改性, 扩大其应用范围。

目前, 对 PLA 纤维表面亲水改性的方法主要有生物酶改性法^[7]和低温等离子体法^[8-10], 这两种表面改性方法处理工艺简单, 可使 PLA 表面生成大量亲水性的羟基、氨基或自由基等, 能够有效地改善纤维表面的亲水性和润湿性。但是由于改性过程中纤维表面的 PLA 发生降解, 纤维表面出现刻蚀, 改性后的纤维的力学性能下降。针对该问题, 笔者采用化学方法将亲水性高分子明胶接枝到 PLA 纤维表面, 接枝的明胶包覆在 PLA 纤维表面, 不仅能够提高纤维的亲水性, 还使得改性后的纤维保持了原纤

维的力学性能。

PLA 纤维在应用加工中的湿热条件易导致纤维水解, 造成力学性能急剧下降^[11-12], 且 PLA 分子中大量的酯键决定其耐碱性较差, 因此了解 PLA 纤维在碱性条件下的湿热稳定性至关重要。笔者通过对明胶改性前后的 PLA 纤维经不同温度、碱性条件处理后的力学性能进行测试, 探索表面接枝明胶对 PLA 纤维湿热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA 纤维: 长纤维, 线密度 105D, 深圳市光华伟业实业有限公司;

明胶: 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

25% 戊二醛、己二胺、异丙醇、氢氧化钠: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

联系人: 周晓东, 博士, 教授, 主要研究方向为热塑性聚合物材料研究

收稿日期: 2014-06-20

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本 Hitachi 公司;

光学显微镜: XPS-8C 型, 上海长方光学仪器有限公司;

单纤维强力仪: YG004A 型, 常州第二纺织机械有限公司。

1.3 PLA 纤维的表面改性

将经体积比为 1 : 1 的乙醇水溶液洗净后干燥的 PLA 纤维浸泡在 0.02 g/mL 的己二胺 / 异丙醇溶液中, 37℃ 下反应 10 min; 用异丙醇和去离子水反复清洗并干燥, 然后浸泡在质量分数为 1% 的戊二醛溶液中, 30℃ 下反应 1 h; 用去离子水清洗并干燥后, 在质量分数为 2% 的明胶水溶液中浸泡 6 h, 温水洗去纤维表面物理吸附的明胶, 干燥后即获得明胶改性后的 PLA 纤维 (GEL-PLA)。反应流程如图 1 所示。

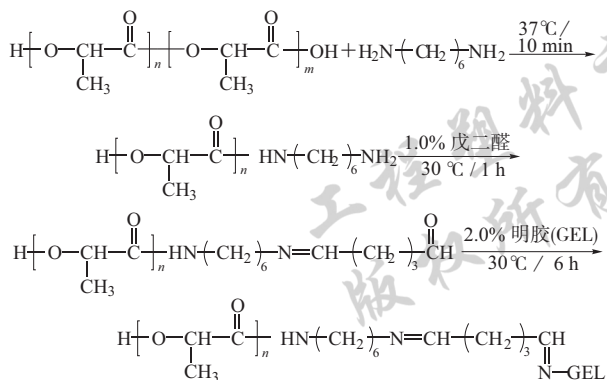


图 1 PLA 纤维表面接枝明胶反应流程图

1.4 PLA 纤维表面明胶的交联

将表面接枝有明胶的 PLA 纤维分别置于不同浓度戊二醛溶液中, 30℃ 下反应 24 h, 蒸馏水反复冲洗, 即制得表面明胶交联的 PLA 纤维 (GLu-GEL-PLA)。在之前的研究中^[13], 笔者发现戊二醛浓度为 1%, 交联反应 24 h 后, 明胶近乎完全交联, 因此笔者选择戊二醛浓度分别为: 0.2%, 0.5% 以及 1%, 交联时间为 24 h, 分别记为 Glu₁-GEL-PLA, Glu₂-GEL-PLA, Glu₃-GEL-PLA。

1.5 PLA 纤维的湿热处理

配制 0.1 mol/mL 的 NaOH 溶液, 经 pH 计实测 pH 值为 12.6。将 0.1 g PLA 纤维加入到 15 mL NaOH 溶液中, 在 30, 60, 90℃ 下密封处理一定的时间后取出, 经去离子水清洗后吸干纤维表面水分, 置于干燥器中放置 24 h, 供测试使用。

1.6 性能测试与表征

SEM 分析: 将样品用导电胶固定在试样台上, 喷金后观察并拍照;

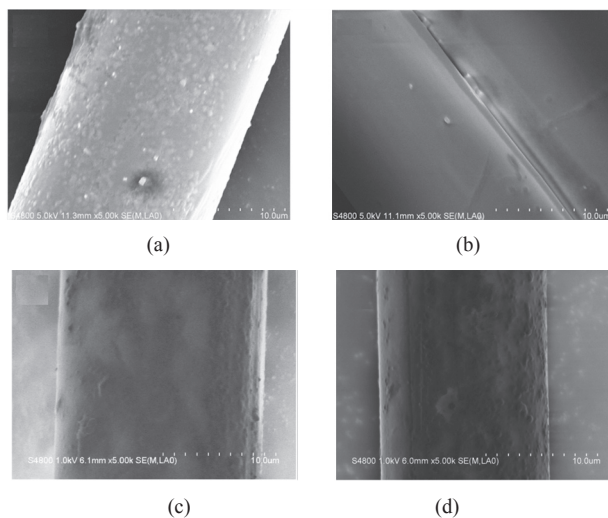
接触角: 向 PLA 纤维束喷洒雾化去离子水液滴, 观察液滴在 PLA 纤维表面的形貌;

拉伸性能按 GB/T 9997-1988 测试。进行拉伸测试前将 PLA 纤维置于温度 30℃ 和湿度 60% 的条件下平衡 24 h, 消除环境对纤维拉伸性能的影响。测试时, 单丝的夹持长度为 20 mm, 拉伸速度为 2 mm/min, 每组实验测试 30 个以上有效样品, 求其平均值以及标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 PLA 纤维的表面形貌

改性过程中 PLA 纤维表面形貌的变化如图 2 所示。由图 2a 可见, 未处理的 PLA 纤维表面粗糙, 存在大量颗粒杂质; 经乙醇溶液洗去表面浸润剂后, 纤维表面变得光滑, 如图 2b 所示。己二胺胺解之后的 PLA 纤维 (NH₂-PLA) 表面变得粗糙, 经测试发现纤维直径由初始的 (15.17 ± 1.35) μm 减小为 (14.30 ± 1.33) μm; 而接枝明胶后, GEL-PLA 纤维表面变得更粗糙, 纤维直径增加为 (14.80 ± 1.33) μm。



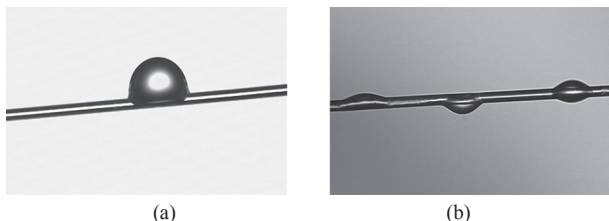
a—PLA ; b—醇洗 PLA ; c—NH₂-PLA ; d—GEL-PLA

图 2 PLA 纤维改性过程中的表面形貌的 SEM 照片

2.2 接枝明胶对 PLA 纤维表面的亲水性的影响

图 3 是水滴在改性前后 PLA 纤维表面所形成的形貌照片。由图 3 可以看出, 醇洗后 PLA 纤维表面呈现较强的疏水性, 粘附在纤维表面的水滴可以保留较长时间; 而表面接枝明胶后, PLA 纤维呈现出极强的亲水性, 水滴沾到纤维表面后迅速铺展开,

这主要因为明胶的高度亲水性,此外,由于接枝明胶后纤维表面变得粗糙,提高了去离子水对其浸润性。由此,可以得出结论:PLA 纤维表面接枝明胶可以有效地改善其亲水性。



a—醇洗 PLA ; b—GEL-PLA

图3 水滴在不同 PLA 纤维表面的形貌照片

2.3 接枝明胶对 PLA 纤维强度的影响

图4是PLA纤维改性过程中纤维拉伸强度的变化。由图4可以看出,PLA纤维胺解后拉伸强度出现小幅度降低,这是因为己二胺与酯键进行反应,大分子量的PLA结构被小分子的胺基所取代(如图1所示),因而力学性能有所下降;拉伸强度变化程度与胺解的程度息息相关,而本实验中胺解的时间仅为10 min,胺解程度不大,所以NH₂-PLA纤维的拉伸强度下降不明显。PLA纤维表面接枝明胶后,明胶填补了胺解过程中纤维表面产生的缺陷,且与PLA纤维产生化学键合,从而提高纤维的拉伸强度;但是由于明胶的接枝量不大,因此PLA纤维接枝明胶前后的拉伸强度相差甚微。

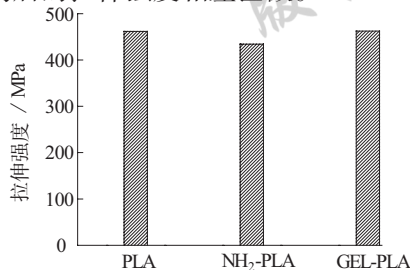


图4 表面改性过程中 PLA 纤维力学性能的变化

2.4 处理温度对 PLA 纤维湿热稳定性的影响

图5和图6示出处理温度对明胶改性前后 PLA 纤维拉伸强度的影响。由图5和图6可知,在0.1 mol/mL 的NaOH溶液中,随着处理温度的升高,PLA纤维拉伸强度损伤增大。在低温(低于60℃)条件下处理2 h,纤维强度损伤不大;当温度提高到90℃,纤维的拉伸强度随着处理时间的延长呈线性下降。对比图5和图6,当温度为90℃时,处理醇洗 PLA 纤维2 h,拉伸强度迅速下降到(285.20 ± 42.66) MPa,强度损伤为39.18% ± 3.46%;而GEL-PLA纤维的拉伸强度降低到(336.39 ± 37.64) MPa,强度损

伤为27.24% ± 1.74%。由此可见,GEL-PLA纤维具有更高的湿热稳定性。

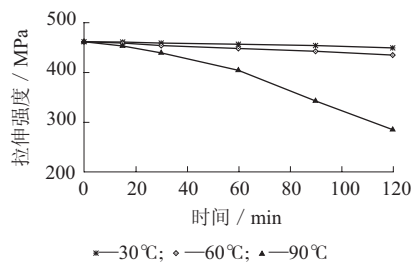


图5 不同温度处理醇洗 PLA 纤维拉伸强度的变化

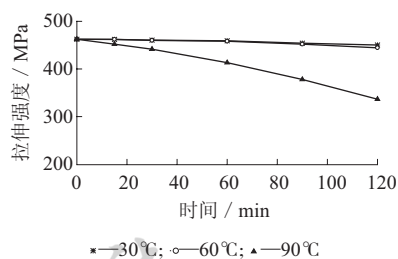
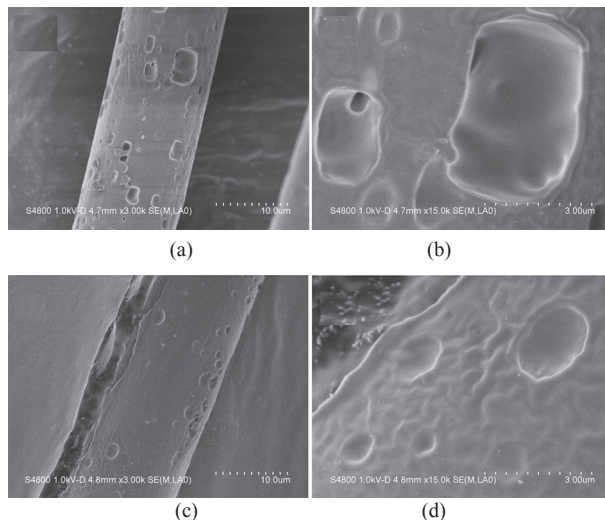


图6 不同温度处理 GEL-PLA 纤维拉伸强度的变化

为了进一步研究碱性条件下发生水解后 PLA 纤维表面形态结构的变化,对90℃处理2 h后的纤维试样进行SEM观察,结果如图7所示。由图7可以看出,经过碱性溶液湿热处理之后,纤维表面出现大小不同的凹坑,由于PLA纤维分子排列松紧不同,水解反应速度不一样,因而表面的缺陷坑洞大小不同。经测量,降解后未接枝明胶的PLA纤维的直径由(15.17 ± 1.35) μm减小为(12.0 ± 1.09) μm,质量损失为38.47%;GEL-PLA纤维的直径由(14.80 ± 1.33) μm减小为(13.33 ± 1.23) μm,质量损失为26.62%。



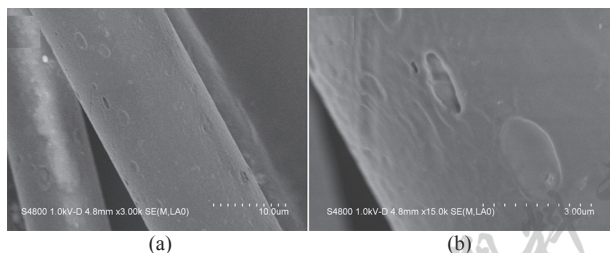
a—PLA (放大3 000倍); b—PLAPLA (放大15 000倍); c—GEL-PLA (放大3 000倍); d—GEL-PLA (放大15 000倍)

图7 PLA纤维降解后的SEM照片

通过对比发现,未接枝明胶的 PLA 纤维表面的凹坑无论大小、数量和深度都比接枝明胶的 PLA 纤维大,说明表面接枝明胶可以改善 PLA 纤维在热碱溶液中的稳定性,这是因为明胶可以跟 NaOH 反应,消耗一部分的 NaOH,从而起到保护 PLA 纤维的作用。

2.5 交联对 GEL-PLA 纤维湿热稳定性的影响

图 8 为 Glu-GEL-PLA 降解后的 SEM 照片。从图 8 可以看出, Glu-GEL-PLA 纤维经降解,表面呈现的凹坑数量、大小和深度都比未交联的小,说明明胶的交联可以提高纤维在热碱溶液中的稳定性。明胶交联后, PLA 纤维表面亲水性降低,碱性溶液难以与 PLA 纤维表面接触,降低纤维的水解速度,从而提高了纤维在碱溶液中的湿热稳定性。



a—放大 3000 倍; b—放大 15000 倍

图 8 Glu-GEL-PLA 纤维降解后的 SEM 照片

图 9 为明胶交联前后 PLA 纤维在 90℃ 下、0.1 mol/mL NaOH 溶液中水解 2 h 后的拉伸强度。虽然理论上明胶交联后可使 PLA 纤维力学性能提高^[14],但由图 9 可见其对 GEL-PLA 纤维初始拉伸强度无影响,这是因为纤维表面接枝的明胶量较少,交联不足以提高 PLA 纤维的拉伸强度。

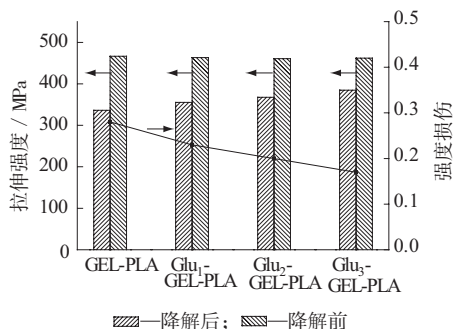


图 9 GEL-PLA 及不同浓度戊二醛交联 GEL-PLA 纤维降解前后拉伸强度

对比交联前后的 GEL-PLA 纤维降解后的强度损伤可看出,明胶交联后的 GEL-PLA 纤维的强度损伤低于未交联的纤维,说明交联提高了 GEL-PLA 纤维的耐碱性。这是因为明胶交联后,纤维表面的亲水性降低,水分难以与纤维接触,降低了纤维的水

解速度,从而提高了其在碱性溶液中的湿热稳定性。随着戊二醛溶液浓度的增加,明胶的交联程度增加,纤维亲水性降低^[13],纤维越难发生水解,因此纤维的湿热稳定性随着明胶交联程度增加而提高。

3 结论

(1) PLA 纤维经接枝明胶改性后,其表面亲水性及耐碱性增强,纤维自身的拉伸强度基本不变。

(2) 随着处理时间的延长和处理温度的升高, PLA 纤维产生非常明显的强度损伤。

(3) 利用戊二醛交联纤维表面的明胶,纤维表面亲水性降低,水分难以与 PLA 纤维接触,进一步增强纤维在碱性溶液中的湿热稳定性;随着戊二醛浓度的增加,明胶交联程度的增加,纤维湿热稳定性提高。

参考文献

- [1] Gupata B, Recagade N, Davies S. Poly(lactic acid) fiber: An overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32:455-482.
- [2] 麦杭珍, 赵耀明, 聂凤明. 可生物降解聚乳酸纤维的纺丝成形研究进展[J]. 合成纤维工业, 2008, 23(4):43-45.
- [3] Mai Hangzhen, Zhao Yaoming, Nie Fengming. Research progress in the spinning of biodegradable poly(lactic acid) fibers[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008, 23(4):43-45.
- [4] Garlotta D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 9(2):63-84.
- [5] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. Polylactic acid technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23):1 841-1 846.
- [6] 刘君妹, 吕悦慈, 贾立霞. 聚乳酸纤维制备医用敷料的可行性研究[J]. 上海纺织科技, 2009, 37(7):5-7.
- [7] Liu Junmei, Lv Yueci, Jia Lixia. A feasible study of PEA fiber's application to medical use[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2009, 37(7):5-7.
- [8] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [9] 苏柳柳, 范雪荣, 王强. 聚乳酸纤维的脂肪酶表面改性处理[J]. 合成纤维工业, 2009, 32(1):12-14.
- [10] Su Liuliu, Fan Xuerong, Wang Qiang. Surface modification of polylactic acid fiber with lipase[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(1):12-14.
- [11] Hirotsu T, Nakayama K, Tsujisaka T, et al. Plasma surface treatments of melt-extruded sheets of poly(L-lactic acid)[J]. Polymer Engineering Science, 2002, 42(2):299-306.
- [12] Koo G H, Jang J. Surface modification of poly(lactic acid) by UV / Ozone irradiation[J]. Fibers and Polymers, 2008, 9(6):674-678.
- [13] 毕玲, 李亚滨. 真空等离子体处理对聚乳酸纤维表面性能的影响[J]. 毛纺科技, 2008, 12:20-22.
- [14] Bi Ling, Li Yabin. Effects of vacuum plasma-treated on surface

- properties of polylactic acid fiber[J]. Wool Textile Journal, 2008, 12:20-22.
- [11] Fu Zhongjun, Huang Haofei, Yu Shanlu, et al. Research on dyeing and finishing technology of polylactic acid fiber[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 364:650-654.
- [12] Karst D, Hain M, Yang Y Q. Mechanical properties of polylactide after repeated cleanings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4):2 150-2 155.
- [13] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Lin Qunfang, et al. Bacterial cellulose / gelatin composites: In site preparation and glutaraldehyde treatment[J]. Cellulose, 2014, 21(14):2 679-2 693.
- [14] Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking[J]. Biomaterials, 2001, 22(8):763-768.

杜邦推新一代聚酯薄膜背板,传统光伏背板面临挑战

伴随着我国作为光伏应用新兴大国的崛起,光伏产业的技术创新与市场竞争也空前激烈。近日,在北京举行的能源变革时代下光伏产业发展新趋势论坛上,美国杜邦帝人公司向与会者推介其最新一代创新型环保聚酯(PET)薄膜光伏背板,这从一个侧面也反映出相关领域技术竞争日趋激烈。

据杜邦帝人背板中国唯一代理商——上海巨科电子科技有限公司总经理介绍,背板类型有两大类,即含氟聚合物的TPT结构背板和全PET结构的背板。

含氟聚合物的TPT结构背板由于该聚合物中含有卤族元素,在组件报废后,含氟聚合物回收再利用可能会存在一些困难。鉴于业内目前尚无有效的回收方案和技术,加之碳氟化合物异常牢固的化学结构,通常的掩埋处理方法甚至在千年内都无法降解该成分。同时也因氟在燃烧后会释放出有毒有害气体,所以亦无法用焚烧的方法处理。按照此情形发展下去,届时光伏组件带来的环境污染问题将越来越严峻。

而杜邦帝人新型环保太阳能背板可以很好地解决以上问题,这得益于杜邦帝人薄膜公司设计和制造的高性能的PET薄膜,该薄膜具有优异的抗水解和抗紫外线能力,使得全PET背板能长时间保持性能稳定,并在25a的预期寿命中充分保护光伏组件不受外界环境如炎热和潮湿的影响。生产过程中在不使用有毒溶剂的条件下通过挤压将原料变成熔融状态。另外,用于制造背板的PET薄膜无任何卤素,因此在组件报废时,全PET背板的回收就不存在需要特殊处理的问题。

据了解,目前巨科电子正在携手杜邦帝人公司全力推动其背板应用,抢占更大市场份额。(中聚网)

意大利塑料机械三巨头携手开拓北美市场

为更好地开拓海外市场,将意大利产塑料机械推向国际化舞台,日前意大利三大塑料机械生产商巴拉法蒂(Baruffaldi), Engin Plast及Comav携手共建了一条名为北意大利塑料科技(NIP-Tech)的销售网络。

在谈及合作初衷时,意大利塑料机械三巨头不约而同地说道,虽然都从事塑料机械生产,但我们的业务拥有各自特色,并非真正意义上的竞争对手。和而不同的理念有利于我们在北美市场上形成集群效应,吸引更多的海外客户。

意大利Baruffaldi塑料科技公司多年来一直专注于塑料挤出设备的生产。公司主打产品塑料切割机主要用于切割

塑料管材及配件。该系列切割机采用Baruffaldi最新刀片操控系统,配有冷、热双向刀片,能够最大限度保证管材及塑料配件在热切割过程中不变形。

作为大型塑料机械生产商,Engin Plast公司主要根据客户具体需求为可再生塑料行业倾心打造各种型号的造粒机。此外,该公司还负责为交通运输领域提供创新型气动运输解决方案。

Comav则是意大利塑料压缩机及EPS包装机知名生产商,多年来其系列产品在业界享负盛名。

据悉,以上3家公司在全球50多个国家均设有生产基地及销售办事处。业内人士认为,同一行业三大巨头的联盟实属罕见。Baruffaldi, Comav及Engin Plast三大公司的强强联合定能将意大利产塑料机械推向更高的国际化舞台。

(工程塑料网)

PP材料开始涉入速食包装领域

多年以来,PET一直是食品包装行业首选材料,其它树脂如聚丙烯(PP)很难超越聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材料在该领域的领导地位。对于这一现状,美利肯销售总监解释道,这主要是因为所有人都认定PP材料不可再生、透明度差,且造价昂贵。

早在2007年,公司就向市场推出了Ultra牌PP透明剂。然而该种助剂在2013年时才真正备受PP生产商的青睐。销售总监在5月份举行的德国杜塞尔多夫国际包装展上说道。

公司塑料添加剂市场总监说道,在Ultra牌透明剂推出之前,PP一直因透明性能差而被食品包装行业所忽略。在人们的概念里,食品包装材料只有两种选择——聚苯乙烯(PS)或PET。然而,近年来全球PS及PET价格日益上涨,这为食品包装生产带来了很大的成本压力。而美利肯PP透明剂的问世为食品包装行业在材料方面提供了第3种选择。

目前,全球零售大亨沃尔玛旗下英国阿斯达超市已表示,将统一采用加入Ultra牌透明剂的PP材料进行速食食品包装。

与此同时,美利肯销售总监表示,美利肯Ultra牌透明剂成本低廉,性能显著。PP生产商在加工过程中加入该种PP透明剂不但能增加产品透明度,还能进一步增强PP性能。与传统PET相比,采用该种PP生产的食品包装不但质量更为轻便,而且密度更小,可直接将包装食品放入微波炉中进行加热。

(工程塑料网)