

综述

乳丝的加工、性能及其应用

蔡沈阳, 胡广, 任杰

同济大学 材料科学与工程学院 纳米与生物高分子材料研究所, 上海 201804

蔡沈阳, 胡广, 任杰. 乳丝的加工、性能及其应用. 生物工程学报, 2016, 32(6): 786–797.

Cai SY, Hu G, Ren J. Processing, properties and application of poly lactic acid (PLA) fiber. Chin J Biotech, 2016, 32(6): 786–797.

摘要: 乳丝学名为聚乳酸纤维, 是一种可生物降解的新型绿色纤维, 目前制备方法主要有熔融纺丝、溶液纺丝和静电纺丝等 3 种方法。作为一种新型的可降解纤维材料, 其环保性、吸湿性、透气性、生物相容性以及优良的力学性能决定了其在生物医用、织物面料、非织造材料 (如一次性卫生用品、过滤材料等) 等很多方面都将得到广泛应用。

关键词: 聚乳酸纤维, 乳丝, 机械性能, 生物相容性, 生物降解性, 应用

Processing, properties and application of poly lactic acid (PLA) fiber

Shenyang Cai, Guang Hu, and Jie Ren

Institute of Nano- and Bio-polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China

Abstract: Poly lactic acid (PLA) fibers a biodegradable fiber produced from PLA resin by melt spinning, solvent spinning or electrostatic spinning. Based on the excellent safety, comfortability, environmental protection and good mechanical properties, PLA can be widely applied in textile fabric, nonwoven, filler fabric and many downstream health products application, such as sanitary napkins, baby diapers, facial masks, and wipes.

Keywords: PLA fiber, Rusi, mechanical property, biocompatibility, biodegradability, application

Received: January 7, 2016; **Accepted:** February 26, 2016

Corresponding author: Jie Ren. Tel: +86-21-69580234; E-mail: renjie6598@163.com

网络出版时间: 2016-03-07

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1998.Q.20160307.1409.003.html>

1 乳丝概述

乳丝是一种天然生物基材料,其学名为聚乳酸纤维。乳丝的起源可以追溯到源头——乳酸,乳酸是最早在我们日常饮用的酸奶中发现并分离出来的有机酸,故将其命名为“乳酸”(Lactic acid,早期也称为 milk acid),把乳酸小分子聚合成大分子就是聚乳酸,再做成纤维便成为“乳丝”^[1]。乳丝产业化生产时,主要利用玉米、木薯、甘蔗、稻草和秸秆等含淀粉、纤维素的植物为原料,经生物发酵转化成乳酸,再经聚合、纺丝制成乳丝。乳丝温润柔滑,弹性好,具有生物相容性、亲肤性和柔软性。加工的产品有丝绸般的光泽及舒适感,悬垂性佳。此外,虽然乳丝不亲水,但具有良好的芯吸效应,有很好的导湿作用。由于乳丝初始原材料是来自生物质材料,又可以在自然界完全分解,对环境极其友好,故被认为是未来替代石油基化纤的主要材料。

2 乳丝的制备方法

2.1 熔融纺丝法

聚乳酸熔融纺丝的生产工艺分为高速纺丝一步法、纺丝-拉伸二步法。高速纺丝不仅可以提高聚乳酸纤维的产量,还可通过其本身的热拉伸过程生产非取向或部分取向的纤维。其工艺一般为:聚乳酸先进行高真空下干燥,然后再熔融纺丝(温度 185–210 °C,纺丝速率 2 000–5 000 m/min)。二步法制得的聚乳酸纤维的机械性能一般好于高速纺丝制得的纤维。对于熔融纺丝-拉伸二步法,聚乳酸同样需要抽真空、干燥等预处理。其工艺一般为:预处理→螺杆挤出机纺丝(温度 190–240 °C,纺丝速率 500–1 000 m/min)→热拉

伸(温度 100–160 °C,拉伸倍数 4–7)^[2]。

聚乳酸在熔融纺丝过程中会因为酯键水解反应而产生降解,造成分子质量大幅度下降,而严重影响成品纤维的品质。此外,这种降解反应对温度也很敏感,即使在水分含量很低的情况下熔融纺丝,聚乳酸也会因热降解而损失分子量(可达 15%以上)。因此,纺丝前要在高真空下严格的除去聚乳酸物料中的水分(含量 $<50\times 10^{-6}$)。为了提高聚乳酸的热稳定性,Hyon 等^[3]在 60 °C 下用醋酸酐和吡啶对 L-聚乳酸(L-Poly lactic acid, PLLA)末端的-OH 基团进行乙酰化,然后再进行熔融纺丝,发现:在纺丝温度低于 200 °C 时 PLLA 基本不发生热降解;当纺丝温度超过 200 °C 时,PLLA 的热降解仍十分明显,相对分子质量有很大下降。Cicero 等^[4]研究发现加入少量的抗氧化剂亚磷酸三壬基苯酯(Tri (nonylphenyl) phosphite, TNPP)可以有效地抑制聚乳酸在熔融纺丝过程中的降解。

聚乳酸熔纺工艺具有重现性好、环境污染小、生产成本低、便于自动化和柔性化生产的优点。目前,熔融纺丝法生产聚乳酸纤维的工艺和设备正在不断地改进和完善,市场中商品化的聚乳酸纤维均采用了熔纺工艺,已成为工业化聚乳酸纺丝成型加工的主流。

2.2 溶液纺丝法

将聚乳酸溶于二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等溶剂或混合溶剂后,溶液作为纺丝液进行纺丝,并在一定条件下进行拉伸定型,这种方法称作溶液纺丝。根据其成丝的氛围是气体或液体的不同,分为溶液干法、湿法两种。溶液纺丝的流程为:溶解→老化→过滤→喷丝孔挤出→成型→卷绕→拉伸;溶液干法纺丝/热拉伸制得的 PLLA 纤维的强度约为熔纺/热拉伸所得纤

维强度的 4 倍以上^[5]。

不同分子质量的聚乳酸，选用的溶剂也不同。二氯甲烷和三氯甲烷适用于分子质量低一些的聚乳酸纺丝过程，而甲苯是分子质量高一些聚乳酸的优良溶剂。若溶剂选择不适当，聚乳酸纤维的可纺性就变差，如在纺丝工程中，聚乳酸的分子质量大幅度下降或所得纤维成型不好，会出现“熔体破裂”等现象。聚乳酸的分子质量及其分布、纺丝溶液的组成选取及浓度的选择、拉伸温度、聚乳酸的结晶度、所纺纤维的线密度要求等工艺参数最终都会影响成品纤维的品质。

周赞等^[6]以二氯甲烷/1,4-二氧六环的双溶剂体系，经过优化工艺条件 (PLLA=0.06，电压 10 kV，纺丝流速为 0.5 mL/h，极板接受距离为 16 cm)，最终制得的纤维直径分布在 500–700 nm 之间。Fambri 等^[7]以氯仿为溶剂，获得粘均分子量只下降约 6%，拉伸强度为 1.1 GPa 的 PLLA 纤维。Penning 等^[8]以氯仿/甲苯为混合溶剂，获得断裂应力高达 2.3 GPa，模量可达 16 GPa 的 PLLA 纤维。

由于溶液纺丝法的工艺较为复杂，溶剂回收困难，纺丝环境恶劣，且所采用的溶剂有毒，所得的聚乳酸纤维需要经过特殊处理才能适合于医疗卫生的要求，从而导致了聚乳酸纤维的高成本。目前，溶液纺丝法制备聚乳酸纤维还停留在实验室阶段，尚未见商业化生产的报道。

2.3 静电纺丝法

静电纺丝，是指在电场力作用下，处于纺丝喷头的聚合物溶液或熔体液滴，克服自身的表面张力而形成带电细流，在喷射过程中细流分裂多次，经溶剂挥发或冷却而固化形成纳米级至亚微米级 (5–1 000 nm) 的超细纤维，最终被收集在接收屏上，形成非织造超细纤维膜，

或附加特殊装置，将超细纤维纺成纱线。由于静电纺丝所得到的纤维比常规方法得到的纤维直径小，所以其非织造膜具有超高的特异性、比表面积和孔隙率，可用作聚合物纳米复合材料的增强材料、过滤膜材、功能性织物保护层、传感器、纳米模板和生物医用材料等^[5-10]。

何晨光等^[11]采用静电纺丝方法制备了纤维支架，并考察了静电纺丝主要参数对聚乳酸-羟基乙酸共聚物 (Poly lactic-co-glycolic acid, PLGA) 纤维支架形貌和纤维直径的影响。当浓度为 0.2 g/mL、流速为 0.4 mL/h、电场强度为 1.5 kV/cm 的条件下制备的 PLGA 纤维直径分布最窄、珠滴最少、纤维平均直径最小为 330 nm。葛鹏飞等^[12]研究了质量分数对纤维直径的影响。随着质量分数的增加，溶液的黏度和表面张力相应的增大，在电场强度不变的情况下，喷射流和形成的纤维所受到拉伸应变速率变小，且溶剂完全挥发后固化的聚合物越多，平均纤维直径逐渐增加。

Li 等^[13]制备的 PLGA 电纺纤维，孔隙率达 90%以上，大多数孔的尺寸在 25–100 μm 的范围内，提高了材料的细胞渗透性，为细胞生长提供了更多的结构空间，是理想的组织工程支架材料。

Zong 等^[14]用无定形 D-聚乳酸 (D-poly lactic acid, PDLA) 和半结晶 PLLA 为原料，利用静电纺丝法制备了可生物吸收的无纺布纳米纤维膜，发现溶液浓度和盐的加入对纤维直径影响比较明显。

静电纺丝法装置简单，操作方便，制得的 PLA 超细纤维能到微米甚至纳米级，纤维有很大的比表面积，非常适合生物医用领域的应用。但是静电纺丝法制备聚乳酸超细纤维也面临一些问题：电动力学及其与聚物流体的关系尚不明确，需要深入研究，产率很低，得到的纤

维机械强度不够；熔纺静电纺过程中如何进一步减少 PLA 的热降解，降低聚合物熔体的黏度，获得直径更细的纤维是未来需要进一步解决和完善的难题。

3 乳丝的基本性能

3.1 物理机械性能

乳丝的物理机械性能如表 1^[1]所示。

乳丝的断裂强度在 (3.2–4.9) cN/dtex 之间，比天然纤维棉高。干态时的断裂伸长率大于涤纶以及粘胶、棉、蚕丝和麻纤维，与锦纶和羊毛纤维相近，且在湿态时伸长率还出现了增加，表明乳丝制品具有高强度、延伸性好、手感柔软、悬垂性好和回弹性好等优点，但在加工时需要调整纤维易伸长所引起的工艺参数的变化。

3.2 生物降解性

在正常的温度与湿度下，聚乳酸及其产品相当稳定。当处于一定温度、湿度的自然环境(如沙土、淤泥、海水)中时，聚乳酸会被微生物完全降解成水和二氧化碳。乳丝的降解过程分阶段进行，其机理不同于天然纤维素类聚合物与有酶的直接反应分解。首先在降解环境中

主链上不稳定的 C-O 链水解生成低聚物，水解作用主要发生在聚合物的非晶区和晶区表面，使聚合物分子量下降，活泼的端基增多，聚合物的整规结构受到破坏(如结晶度、取向度下降，促使水和微生物容易渗入，内部产生生物降解)，然后在酶的作用下降解成二氧化碳和水。表 2 是 4 种试样在降解前和土中降解两个半月后的称重结果。

从表 2 可见，聚乳酸纤维具有优良的可生物降解性。

3.3 生物相容性

聚乳酸纤维因具有良好的生物相容性特点，近年来广泛应用于医用缝合线^[16-17]、药物释放系统^[18-19]和组织工程材料^[20-21]等生物医用领域，是美国食品药品监督管理局 (FDA) 批准用于人体的聚酯类化合物^[22]。此外，乳丝的主要原材料 PLA 经美国 FDA 认证可植入人体，具有 100%生物相容性，安全无刺激，早年已应用于手术缝合线和组织工程材料等医疗领域。1962 年，美国 Cyanamid 公司发现用 PLA 做成的可吸收的手术缝合线，克服了以往用多肽制备的缝合线所具有的过敏性，且具有良好的生物相

表 1 乳丝与其他纤维的物理机械性能比较

Table 1 Physical and mechanical properties of PLA fiber and other fibers

Fiber	Bamboo	Modal	Polyester	Soybean	PLA
Density (g/cm ³)	1.34	1.50–1.48	1.47	1.28	1.29
Fineness (dtex)	1.65	1.40	1.38	1.34	1.50
Length (mm)	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00
Dry-strength (cN/dtex)	4.40	3.20	5.57	4.21	3.67
Dry-elongation (%)	19.80	14.00	17.90	17.69	25.54
Wet-strength (cN/dtex)	3.90	3.00	5.49	3.51	3.43
Wet-elongation (%)	22.40	14.60	17.90	19.89	25.54
moisture regain (%)	11.80	9.80	0.40	6.78	0.43
Resistance (g/cm ²)	8.80	7.90	8.10	10.10	8.40

1 tex=10⁻⁶ kg/m.

表 2 四种纤维降解前后质量变化^[15]Table 2 Quality changes before and after degradation of four fibers^[15]

Fiber	PLA	Soybean	Pupa protein	Polyester
Before (m/g)	0.060	0.500	0.900	0.080
After (m/g)	0.048	0.415	0.605	0.080
Loss ratio (%)	20.0	16.0	32.8	—

容性。人们对聚乳酸在生物医用领域的研究和应用逐渐增多,特别是近年来,随着聚乳酸合成、改性和加工技术的日益成熟,大大丰富了聚乳酸的功能,有效扩展了其应用范围。而聚乳酸与纳米技术的结合,也有力推动了其在生物医用领域的发展。目前,聚乳酸及其共聚物在生物医学方面的应用,包括可吸收缝合线、骨科内固定材料、体内填充材料、组织工程支架、药物载体和基因载体等多个方面^[1]。

Lee 等^[23]将间充质干细胞 (Mesenchymal stem cells, MSCs) 滴加在 PLA 新型多孔支架表面进行培养, MSCs 在多孔支架上连续生长,表现出良好的细胞活性,表明 PLA 支架支持 MSCs 的生长和增殖。

陈亮等^[24]对静电纺丝 PLA/聚己内酯共混纤维支架与兔脂肪源干细胞的体外生物相容性进行研究,发现其具有良好的生物相容性。本课题组^[25]以 PLA-PEG 为载体,研究了复乳法和相分离法对药物载体形成的影响,研究发现相分离法制备的微球分布较宽,药物封包率高,并成功制得了可有效控释药物的载体。

3.4 吸湿性和透气性

吸湿性强的材料能及时吸收人体排出的汗液,起到散热和调节体温的作用,使人体感觉舒适。衡量吸湿性的指标一般用回潮率表示。

乳丝的回潮率与天然纤维和合成纤维 (除涤纶外) 相比都较低,吸湿性能较差,疏水性能较好,使用时比较干爽。

对 PLA 纤维和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 纤维吸水性能进行比较, PLA 和 PET 纤维的回潮率分别为 0.65 和 0.45。从 PLA 纤维和 PET 纤维的分子式可以看出,两者均属于疏水性纤维,大分子结构中只有端基存在亲水性基团,故回潮率都不大,其中 PLA 纤维的回潮率较 PET 纤维大些,因其端基在整个大分子中所占比例比 PET 纤维大些^[26]。

乳丝虽然不亲水,但聚乳酸纤维具有良好的芯吸效应,有很好的透气作用。因为聚乳酸纤维的横向截面呈扁平圆状,中间近似圆形,纵向表面比较光滑、呈均匀柱状,但表面有少数深浅不等的沟槽。孔洞或裂缝使纤维很容易形成毛细管效应从而表现出非常好的芯吸和扩散现象,所以 PLA 纤维的芯吸和扩散作用非常好。而且水分芯吸特性是 PLA 纤维所固有的,不是通过后整理获得的,所以这种特性不会因时间而减弱。因此 PLA 纤维织物具有比聚酯纤维更优良的芯吸性能和强度保持性,从而赋予了织物良好的透气快干性^[27]。

严玉蓉等^[28]采用三叶异形喷丝板纺制三叶异形的 PLA 纤维,可以提高纤维的吸湿透气性。意大利床垫生产商采用 PLA 纤维,制成的垫子经压缩后能恢复其丰满的体积,易于维护,而且有良好的导湿性,能够抑制细菌的繁殖。

3.5 阻燃性

聚乳酸纤维的阻燃性能较差,其本身的阻燃性能只有 UL94HB 级,极限氧指数为 21%,燃烧时只形成一层刚刚可见的碳化层,然后很

快液化、滴下并燃烧。为了克服这些缺陷,使其更好地满足在航空、电子电器和汽车等领域的某些应用,近年来对聚乳酸阻燃改性的研究已成为热点,NEC(日电)、尤尼吉卡、金迪化工等公司也相继开发出阻燃型聚乳酸产品。目前公开报道的关于聚乳酸阻燃改性的研究不多,并且从操作难易性和成本角度考虑而多采用添加型阻燃剂,主要使用的是卤系、磷系、氮系、硅系、金属化合物阻燃剂以及多种阻燃成分的复配^[29]。

Kubokawa等^[30-31]采用质量浓度为4.98%的四溴双酚A(TBP-A)溶液对聚乳酸纤维进行了阻燃改性。结果显示:经处理的乳丝极限氧指数值(LOI)达到25.9%,并且无论在氮气还是氧气氛围下,其热分解过程明显加速而残渣量增加,具有良好的阻燃效果。Nodera等^[32]研究发现,聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅树脂对提高PLA的阻燃性非常有效,使用日本信越硅公司的X40-9850、道康宁硅公司的MB50-315等添加到PLA中,添加量在质量分数3%~10%之间即可使PLA树脂阻燃型达UL94V-0级。

3.6 热性能

聚乳酸纤维耐热性较差,加热到140℃时会收缩,聚乳酸纤维热收缩率比聚酯纤维略高,尺寸稳定性稍差。故在纺纱织造后整理加工过程中及服装的熨烫与烘干过程中需要特别注意温度的控制。因此聚乳酸纤维的耐热性改进已经引起了人们的特别注意。

杨革生等^[33]将干燥的PLA切片与PDLA切片按20:80~80:20重量比混合,再加入0.01 wt%~5 wt%的有机磷酸酯金属盐与水滑石的组合物共混,熔融纺丝制成耐热性好、力学性能优良的聚乳酸纤维。另外,从成型加工的角度,通过提高纺丝速度或加入成核剂,加大

取向及结晶程度,也可以提高纤维的耐热性,例如Tsuji等^[34]在左旋聚乳酸中加入L-聚羟丁酸(Poly(L-2-hydroxybutyrate))和D-聚羟丁酸(Poly(D-2-hydroxybutyrate)),提高聚乳酸的结晶速率,同时优化纺丝工艺,最终提高PLLA的取向及结晶度。本课题组^[35]通过将PLLA和PDLA立构复合,制成的SC-PLA将PLA的熔点提高了50℃。Pyda等^[36]通过烷基二元醇或双酚A诱导体共聚的PET或者和长链羧酸共聚的PET与PLA共混纺丝,制备耐热的PLA长丝。Touny等^[37]在PLA中加入三斜磷钙石,三斜磷钙石作为成核剂,加快了PLA的结晶速率,提高了结晶度,最终提高纤维耐热性。

4 乳丝的应用

由于乳丝较好的物理力学性能,热塑性好,柔滑透气,可生物降解,有生物相容性,使其在医疗、针织物、机织物及非织造物方面得到了广泛的应用。

4.1 生物医药

聚乳酸纤维表面的pH值在6.0~6.5之间,为弱酸性,健康的皮肤也呈弱酸性,因此,它与皮肤有良好的相容性。同时,聚乳酸的降解产物——乳酸为人体中葡萄糖的代谢产物,因此易于吸收。这些特性使聚乳酸纤维适宜在医疗方面使用,如手术缝合线^[38]。这种缝合线一经问世,就立即受到广泛青睐,不仅是因为它在伤口愈合后能自动降解并被人体吸收,术后无需拆线,同时,因为它具有较强的抗张强度,可以有效控制降解速度,使缝合线随着伤口的愈合自动缓慢降解^[39]。

据李孝红等^[40]报道:PLA在体内代谢最终产物是CO₂和H₂O,中间产物乳酸也是体内糖

代谢的正常产物, 所以不会在重要器官聚集。聚乳酸及其共聚物用作外科缝合线, 在伤口愈合后自动降解并吸收, 无需二次手术。

目前聚乳酸及其共聚物制作可吸收缝合线也在研究中, 如聚乙醇酸 (Poly glycolic acid, PGA) 和 PLA 共聚得到的 PGLA 制得的缝合线, 其降解产物对人体无毒、无积累、组织反应小, 比 Dexon 具有更好的柔顺性和更长的强度维持时间, 是目前使用最广泛的合成类可吸收缝合线。Pearce 等^[41]研究发现, PGA 和 PLA 共聚后可使降解速度比均聚物提高 10 倍左右, 并且通过改变 PGA 和 PLA 的组分比例, 可以有效地调节共聚物的降解速率。

近年对乳丝应用于缝合线的研究主要集中在以下几方面: 1) 提高缝合线的机械强度, 合成高分子量 PLA, 改进缝线加工工艺; 2) 光学活性聚合物的合成。半结晶的 PDLA、PLLA 比无定形 PDLLA 具有较高的机械强度、较大的拉伸比率及较低的收缩率, 更适于手术缝合线; 3) 缝合线的多功能化^[42]。

4.2 服装用纺织品

聚乳酸纤维独特的结构, 使其具有良好的柔软性、优良的形态稳定性, 与棉混纺与涤纶具有同等的性能, 处理方便、光泽比涤纶更优良, 且有蓬松的手感, 与涤纶有同样的疏水性。聚乳酸纤维又有优良的导湿性, 对皮肤不发粘, 聚乳酸混纺做内衣, 有助于水分的转移, 不仅接触皮肤时有干爽感, 且可赋予优良的形态稳定性和抗皱性, 它是以人体内含有的乳酸作原料合成的乳酸聚合物, 不会刺激皮肤, 对人体健康有益, 非常适合作内衣的原料^[43]。

另外聚乳酸纤维具有优良的弹性、良好的保型性、悬垂性以及染色性能。由聚乳酸纤维

纯纺纱或与毛纤维混纺纱加工制成的服装织物毛型感强、抗皱性好。同时, 由于聚乳酸纤维初始模量适中, 织物具有良好的悬垂性和手感。因此, 聚乳酸纤维是开发外衣服装织物较为理想的原料。聚乳酸纤维尽管不是一种阻燃性聚合物, 但纤维具有较好的自熄性、较好的弹性恢复性和卷曲持久性, 使其织物有良好的保形性和抗皱性微细特种纤维也很容易制得, 用微细特聚乳酸纤维织成的织物有丝绸般的感觉, 具有悬垂性好、耐用性好、吸湿透气性好等优点, 是理想的女装和休闲装面料^[44]。

Penn Nyla 公司推出一系列 PLA 长丝织物和一种含 10% PLA 的短纤纱, 用于制作运动服和休闲服; Fountain Set 公司开发出一系列 PLA 针织面料; 远东集团推出 Ingeo 聚乳酸短纤纱, 聚乳酸短纤纱可采用平针、罗纹和添纱等方法生产针织内衣及运动系列面料。日本钟纺纤维公司已将 PLA 纤维与棉、羊毛混纺, 或将其长纤维与棉、羊毛或粘胶等生物分解性纤维混用, 纺制成衣料用织物, 生产具有丝感外观的 T 恤、夹克衫、长袜及礼服^[1]。

4.3 家用装饰纺织品

聚乳酸纤维具有良好的 UV (抗紫外线) 稳定性、发烟量少、燃烧热低的特点; 聚乳酸纤维织物具有较好的耐洗涤性, Dartee 等研究了 35% 聚乳酸纤维/65% 棉混纺织物的耐洗涤性, 其结果证实聚乳酸纤维织物的耐洗涤性良好, 使其在家用装饰市场具有吸引力, 并且它的优异的弹性更拓宽了其在该领域的应用。特别适用开发室内悬挂物 (窗帘、帷幔等)、室内装饰品、地毯等产品^[45]。PLA 纤维良好的芯吸性, 使其吸液率大大增加, 可用来做产业用及家用擦拭布。上海同杰良生物材料有限公司研制出

一种含聚乳酸纤维的三层健康被, 由于聚乳酸纤维层和聚乳酸外套的使用, 使被子具有防潮、抑菌效果, 具有极好的亲肤力; 其柔软舒适性、蓬松保暖性、吸湿透气性的均衡性等综合特性均优于单一的棉纤维被。同时马鞍山同杰良生物材料有限公司发明公开了一种生态健康环保被^[46], 由被芯包覆织物层、被芯填充物层构成, 所述的被芯填充物层由生物质聚乳酸纤维经开松平铺的絮片构成。被芯包覆织物层由生态环保纤维无纺布构成。该生态健康环保被能持久地天然抗菌、防螨, 快速导湿, 对人体皮肤无毒、无过敏反应, 柔软、舒适贴身, 蓬松有弹性、保暖效果好。无论被芯包覆织物或填充物, 其在土壤堆肥中能完全降解, 生态环保。

4.4 非织造布

聚乳酸纤维采用干法、纺粘法和熔喷法成网, 用水刺、针刺或热粘合等方法加固, 可制成各种非织造产品。由于聚乳酸具有较低的熔点, 不同聚乳酸纤维的熔点范围很宽(120–170 °C), 而且具有很好的粘结作用, 很适合制成复合纤维, 并在非织造布方面应用。

4.4.1 一次性医疗卫生领域

鉴于乳丝具有的诸多独特优势, 特别适用于对人体安全性要求较高, 而对环境危害又较大的一次性医疗卫生用品方面, 如卫生巾、护垫、纸尿裤、成人失禁用品、医用纱布、绷带、医用床单、高档抑菌抹布等产品领域, 不仅解决了与人体接触的安全抑菌问题, 同时乳丝材料的生物降解特性可以解决困扰城市生活环境已久的一次性卫生用品导致的“白色污染”问题。

由同济大学和上海同杰良生物材料有限公司经多年攻关研发出的以聚乳酸为基材的无纺布和底膜, 已经成功应用于爱加倍卫生巾^[47-48]。

该产品是全球第一款采用这种创新技术的卫生巾, 克服了现在市场上的卫生巾采用涂覆硅油的棉柔型化纤或纯棉(吸收后非常潮湿)为面层的缺点, 同时具有透气、亲肤、抑菌、干爽等特性, 提高了妇女经期的安全性, 减少经期感染妇科疾病或皮肤过敏的危险。

同时乳丝也可作为抑菌除异味的吸收层粘结固定材料。婴儿纸尿裤的发展趋势之一是更加轻薄柔软, 产品芯体吸收层中对木浆的使用量将越来越少, 因此采用低熔点纤维作为高吸收性树脂(SAP)的粘结固定和导湿成为必然发展方向。由于乳丝具有较低的熔点、弱酸性、天然抑菌性和良好导湿性, 可以替代ES纤维, 成为未来高比重SAP复合吸收芯体开发纤维应用的首选。

在婴儿纸尿裤的实际使用过程中, 乳丝的弱酸性能够吸收中和婴儿尿液散发的刺激性氨气, 可以起到很好的除臭和除异味效果, 同时可以有效缓解因NH₃的刺激性导致婴儿的红臀现象。此外, 乳丝的天然抑菌性也有助于减少婴儿尿布疹(红屁股)产生的几率, 如果在婴儿尿裤产品中的面层和吸收层同时采用乳丝纤维技术, 则有望更好地解决婴儿纸尿裤所导致的婴儿红臀现象。马鞍山同杰良生物材料有限公司采用了聚乳酸纤维三层纤网复合体作为尿裤的表层研制出的新型纸尿裤^[49], 由于聚乳酸纤维是以非粮作物经过现代生物技术生产出的乳酸为原料, 表面呈弱酸性, 在纸尿裤和婴儿皮肤之间潮湿的环境中, 会综合掉尿液释放出的氨气, 从而阻止尿布疹的产生。

4.4.2 生活用品领域

由于聚乳酸纤维有着较好的物理强度和可生物降解性, 可用做擦拭布、厨房用滤水、滤渣袋等。同时其天然抑菌性和生物相容性等优

势使其可应用于面膜,称为乳丝生物质面膜,这将是面膜布材质使用的一大创新和突破。面膜中的乳丝纤维与人体面部皮肤接触,游离在纤维表面的天然乳酸小分子具有较强渗透力,可以迅速渗透到皮肤表皮层,长期使用,有助于皮肤润滑和弹性的增加,对过敏性皮肤有所改善。此外,乳丝生物质纤维面膜还具有优异的吸水和吸附性能,可贮存更多精华液,保湿、锁水效果好,对延长皮肤吸收时间,提升护理效果有帮助。

4.4.3 产业用产品领域

聚乳酸纤维的强度高、耐用性好,不易燃,抗紫外线性能强,耐热性能好,可生物降解等优点,使其非常适合开发民用工程和建筑装潢用产品,如编织袋、工业墙嵌板、人造草坪、包装材料、强化纸和特殊用纸等。还可开发农、林、渔业用产品,如农、林业覆盖材料、捆扎带、除草袋、植被网、养护薄膜、培植、育秧、防霜及除草用布,渔业用捕鱼网、钓鱼线和可生物降解的包装材料。

5 展望

聚乳酸树脂及其纤维的初始原料为木薯、甘蔗、稻草、秸秆等含淀粉、纤维素的非粮农作物和农业废弃物等生物质资源,具有可再生、循环使用、无公害的特点。如能替代石油基的合成纤维和塑料,将有不可估量的经济效益和环境意义。聚乳酸纤维具有较高的力学性能和完全生物降解性能,在纺织品等工农业、组织工程等生物医学领域有着巨大的发展潜力。尤其聚乳酸本身的生物降解特性,使得其作为环保材料取代现有的不可降解的织物与非织造布产品,推进绿色环保有着巨大的作用,将成为

21世纪织物与非织造布中的一种重点发展的产品之一。

目前,国内外熔融纺丝法制备聚乳酸纤维的工艺比较成熟,已有不少聚乳酸纤维类商品面世。我国是农业大国也是石油消耗大国,生产聚乳酸纤维可以消化大量的木薯、甜高粱、甘蔗等非粮农产品以及稻草、秸秆等农业废弃物,解决三农问题、缓解能源危机,减少环境污染。因此,我国应积极进行聚乳酸纤维的研究、开发和应用。

REFERENCES

- [1] Ren J, Li JB. Poly (lactic acid). Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese).
任杰, 李建波. 聚乳酸. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [2] Wu ZJ, Wan T. Preparations and progresses of biodegradable poly (lactic acid) fibers. Orthop Biomech Mater Clin Study, 2008, 5(2): 51-53 (in Chinese).
吴忠杰, 万涛. 生物降解聚乳酸纤维的制备方法研究进展. 生物骨科材料与临床研究, 2008, 5(2): 51-53.
- [3] Hyon SH, Jamshidi K, Ikada Y. Biocompatible poly-L-lactide fibers. PolymPrepr, 1983, 24(1): 6-7.
- [4] Cicero JA, Dorgan JR, Dec SF, et al. Phosphite stabilization effects on two-step melt-spun fibers of poly lactide. Polym Degrad Stab, 2002, 78(1): 95-105.
- [5] Yao JY, Yang QF, Zhou YX, et al. Advances of poly(lactic acid) fibers with high performance. Chem Ind Eng Prog, 2006, 25(3): 286-291 (in Chinese).
姚军燕, 杨青芳, 周应学, 等. 高性能聚乳酸纤维的研究进展. 化工进展, 2006, 25(3): 286-291.
- [6] Zhou Y, Yang XP, Yu YH, et al. Preparation and characterization of PLLA/ β -TCP hybrid membrane

- via*electrospinning. *J Funct Polym*, 2007, 19-20(3): 277–285 (in Chinese).
- 周赞, 杨小平, 于运花, 等. PLLA/ β -TCP 杂化微纳米纤维的制备及其性能. *功能高分子学报*, 2007, 19-20(3): 277–285.
- [7] Fambri L, Pegoretti A, Mazzurana M, et al. Biodegradable fibres: part I poly-L-lactic acid fibres produced by solution spinning. *J Mater Sci Mater Med*, 1994, 5(9/10):679–683.
- [8] Penning JP, Dijkstra H, Pennings AJ. Preparation and properties of absorbable fibres from L-lactide copolymers. *Polymer*, 1993, 34(5): 942–951.
- [9] Yuan XY, Dong CH, Zhao J, et al. Biodegradable polymeric ultrafine fibers by electrostatic spinning. *J Tianjin Univ*, 2003, 36(6): 707–709 (in Chinese).
袁晓燕, 董存海, 赵瑾, 等. 静电纺丝制备生物降解性聚合物超细纤维. *天津大学学报*, 2003, 36(6): 707–709.
- [10] Gu SY, Ren J, Zhu J. Electrospinning of polylactide and structures of its electrospun fibers. *Mater Rev*, 2005, 19(S1): 383–385 (in Chinese).
顾书英, 任杰, 诸静. 聚乳酸的静电纺丝行为及其纤维结构研究. *材料导报*, 2005, 19(S1): 383–385.
- [11] He CG, Gao YG, Zhao L, et al. The influence of several chief parameters in electrospinning on the morphology and the fiber diameter of PLGA fiber scaffolds. *China Biotechnol*, 2007, 27(8): 46–52(in Chinese).
何晨光, 高永娟, 赵莉, 等. 静电纺丝的主要参数对 PLGA 纤维支架形貌和纤维直径的影响. *中国生物工程杂志*, 2007, 27(8): 46–52.
- [12] Ge PF, Ge MQ, Wei QF, et al. Preparation and morphology of poly(L-lactic acid) fibers *via* electrospinning. *Synth Fiber China*, 2007, 36(1): 1–4 (in Chinese).
葛鹏飞, 葛明桥, 魏取福, 等. 聚乳酸纤维的静电纺丝及其形态结构研究. *合成纤维*, 2007, 36(1): 1–4.
- [13] Li WJ, Laurencin CT, Cateson EJ, et al. Electrospun nanofibrous structure: a novel scaffold for tissue engineering. *J Biomed Mater Res*, 2002, 60(4): 613–621.
- [14] Zong X, Kim K, et al. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 2002, 43(16): 4403–4412.
- [15] Zhao XH, Jin XY, Chen XW. Degradation and identification of PLA nonwoven fabric. *J Donghua Univ: Nat Sci*, 2004, 30(4): 84–88 (in Chinese).
赵晓慧, 靳向煜, 陈旭炜. 聚乳酸非织造布的降解及其纤维的鉴别. *东华大学学报: 自然科学版*, 2004, 30(4): 84–88.
- [16] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(4): 455–482.
- [17] Pang X, Zhuang XL, Tang ZH, et al. Polylactic acid(PLA): re-research, development and industrialization. *Biotechnol J*, 2010, 5(11): 1125–1136.
- [18] Vasir JK, Labhsetwar V. Biodegradable nanoparticles for cytosolic delivery of therapeutics. *Adv Drug Deliv Rev*, 2007, 59(8): 718–728.
- [19] Wang JP, Feng SS, Wang S, et al. Evaluation of cationic nanoparticles of biodegradable copolymers as siRNA delivery system for hepatitis B treatment. *Int J Pharm*, 2010, 400(1/2): 194–200.
- [20] Hong ZK, Zhang PB, He CL, et al. Nano-composite of poly(L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: mechanical properties and biocompatibility. *Biomaterials*, 2005, 26(32): 6296–6304.
- [21] Oh JK. Polylactide(PLA)-based amphiphilic block copolymers: synthesis, self-assembly, and biomedical applications. *Soft Matter*, 2011, 7(11): 5096–5108.
- [22] Rasal RM, Janorkar AV, Hirt DE. Poly(lactic acid) modifications. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(3): 338–356.
- [23] Lee HY, Jin GZ, Shin US, et al. Novel porous scaffolds of poly (lactic acid) produced by phase-separation using room temperature ionic liquid and the assessments of biocompatibility. *J Mater Sci Mater Med*, 2012, 23(5): 1271–1279.
- [24] Chen L, Peng EJ, Wu BL, et al. Biocompatibility of

- Electrospun PLA/PCL blend fibrous scaffolds with rabbit adipose-derived stem cells *in vitro*. *Acta Med Univ Sci Technol Huazhong*, 2011, 40(5): 513–516 (in Chinese).
- 陈亮, 彭鄂军, 吴柏霖, 等. 静电纺丝聚乳酸/聚己内酯共混纤维支架与兔脂肪源干细胞的体外生物相容性研究. *华中科技大学学报: 医学版*, 2011, 40(5): 513–516.
- [25] Ren J, Yu X, Ren TB, et al. Preparation and characterization of curmofar/PLA-PEG microspheres and the effects on the entrapment efficiency. *J Tongji Univ: Nat Sci*, 2006, 34(1): 97–101 (in Chinese).
- 任杰, 郁晓, 任天斌, 等. Carmofur/PLA-PEG 微球制备及其对包封率的影响. *同济大学学报: 自然科学版*, 2006, 34(1): 97–101.
- [26] Jiang YF, Dong CP, Yang L. Discussion on the capability of the polylactic acid fabric. *J Zhejiang Text Fash Vocat Coll*, 2006, 5(3): 16–18 (in Chinese).
- 蒋艳凤, 董超萍, 杨理. 聚乳酸纤维面料的性能初探. *浙江纺织服装职业技术学院学报*, 2006, 5(3): 16–18.
- [27] 朱兰芳, 李亚滨. 聚乳酸纤维吸湿性能的研究进展. *轻纺工业与技术*, 2012, 41(1): 49–51.
- [28] Yan YR, Zhao YM, Zhan HY, et al. Study on melt spinning process and properties of trilobal profiled polylactic acid fiber. *China Synth Fiber Ind*, 2006, 29(5): 11–13 (in Chinese).
- 严玉蓉, 赵耀明, 詹怀宇, 等. 三叶异形聚乳酸纤维的熔融纺丝及其性能研究. *合成纤维工业*, 2006, 29(5): 11–13.
- [29] Li SM, Yuan H, Yu T, et al. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly (lactic acid). *Polym Adv Technol*, 2009, 20(12): 1114–1120.
- [30] Kubokawa H, Hatakeyama T. Thermal decomposition behavior of polylactide fabrics treated with flame retardants. *Fiber*, 1999, 55(8): 349–355.
- [31] Kubokawa H, Takahashi K, Nagatani S, et al. Thermal decomposition behavior of cotton/polyester blended yarn fabrics treated with flame retardants. *Soc Fiber Sci Technol, Jnp*, 1999, 55(7): 298–305.
- [32] Nodera A, Hayata Y. Flame Retardant for polylactic acid, polylactic acid composition and molded article using the same: JP, 2006052239. 2006-02-23.
- [33] Yang GS, Shao HL, Hu XC, et al. Preparation method of polylactic acid fiber with high melting point: CN, CN201010145777.9. 2010-08-18.
- 杨革生, 邵惠丽, 胡学超, 等. 一种高熔点聚乳酸纤维的制备方法: 中国, CN201010145777.9.
- [34] Tsuji H, Yamamoto S, Okumura A. Homo- and hetero-stereocomplexes of substituted poly(lactide)s as promising biodegradable crystallization-accelerating agents of poly(L-lactide). *J Appl Polym Sci*, 2011, 122(1): 321–333.
- [35] Chen DK, Li J, Ren J. Crystal and thermal properties of PLLA/PDLA blends synthesized by direct melt polycondensation. *J Polym Environ*, 2011, 19(3): 574–581.
- [36] Chen HP, Pyda M, Cebe P. Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. *Thermochim Acta*, 2009, 492(1/2): 61–66.
- [37] Touny AH, Bhaduri SB. A reactive electrospinning approach for nanoporous PLA/monetitananocomposite fibers. *Mater Sci Eng C*, 2010, 30(8): 1304–1312.
- [38] Xue MM, Ni FX. Polylactic acid fiber and its applications. *Synth Fiber China*, 2006, 35(9): 46–49 (in Chinese).
- 薛敏敏, 倪福夏. 聚乳酸纤维及其应用. *合成纤维*, 2006, 35(9): 46–49.
- [39] Jiang XX, Xu CW, Guan WB. Property and application of polylactic acid fibers and their fabrics. *Sichuan Silk*, 2006(4): 21–23 (in Chinese).
- 蒋秀翔, 徐超武, 官伟波. 聚乳酸纤维及织物的性能和应用. *四川丝绸*, 2006(4): 21–23.
- [40] Li XH, Yuan ML, Xiong CD, et al. Advance of preparation and application of polylactide and its copolymers. *Polym Bull*, 1999(1): 24–32 (in Chinese).
- 李孝红, 袁明龙, 熊成东, 等. 聚乳酸及其共聚物的合成和在生物医学上的应用. *高分子通报*,

- 1999(1): 24–32.
- [41] Pearce EM, Schaefgen JR. Contemporary Topics in Polymer Science. US: Springer, 1997: 251.
- [42] He LP, Wu DS, Chen X, et al. Research progress on the absorbable suture in surgery. *Guangdong J Anim Vet Sci*, 2010, 35(2): 44–47 (in Chinese).
何理平, 吴端生, 陈新, 等. 可吸收手术缝合线的研究进展. *广东畜牧兽医科技*, 2010, 35(2): 44–47.
- [43] Zhao RL, Wang SB, Yang MG, et al. Synthesize PLA for filature and the performance of PLA fibers. *Prog Text Sci Technol*, 2006, (6): 15–16, 27 (in Chinese).
赵如亮, 王绍斌, 杨敏鸽, 等. 纺丝用聚乳酸的合成及聚乳酸纤维性能. *纺织科技进展*, 2006, (6): 15–16, 27.
- [44] 成玲. 聚乳酸 (PLA) 纤维的生产及应用开发. *济南纺织化纤科技*, 2006(3): 31–34.
- [45] Li YY, Niu YQ. Performance characteristic and development of PLA fiber//Proceedings of 2006 China international wool textile conference & IWTO wool forum. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2006: 350–353 (in Chinese).
李义有, 牛宇倩. 聚乳酸纤维的性能特点与产品开发前景//2006 中国国际毛纺织会议暨 IWTO 羊毛论坛论文集 (上册). 西安: 西安工程大学, 2006: 350–353.
- [46] Cao JD, Qian C, Wu J, et al. Ecological, healthy and environment-friendly quilt: CN, CN201310171827.4. 2013-08-28 (in Chinese).
曹建达, 钱程, 吴骄, 等. 生态健康环保被: 中国, CN201310171827.4. 2013-08-28.
- [47] Qian C, Xu KQ, Chen RF, et al. Side-leakage-preventing sanitary towel: CN, CN201420322880.X. 2014-12-17 (in Chinese).
钱程, 许克强, 陈瑞锋, 等. 一种防侧漏的卫生巾: 中国, CN201420322880.X. 2014-12-17.
- [48] Qian C, Xu KQ, Chen RF, et al. Sanitary napkin with U-shaped stereoscopic protection periphery: CN, CN201420323208.2. 2014-12-17 (in Chinese).
钱程, 许克强, 陈瑞锋, 等. 一种有 U 形立体护围的卫生巾: 中国, CN201420323208.2. 2014-12-17.
- [49] Qian C, Xu KQ, Chen RF, et al. Paper diaper with surface materials of three-layer structure: CN, CN201420323176.6. 2014-12-17 (in Chinese).
钱程, 许克强, 陈瑞锋, 等. 一种表层材料为三层结构的纸尿裤: 中国, CN201420323176.6. 2014-12-17.

(本文责编 陈宏宇)