

聚乳酸纤维的研究进展

孟龙 魏彩虹 张力 严军 查飞 郭效军*

(西北师范大学化学化工学院,兰州 730070)

摘要 聚乳酸是一种新型的生态环保型高分子材料。本文主要介绍了世界各国对聚乳酸纤维研究及生产的相关情况,对聚乳酸的生产工艺作了深入的探究,并介绍了聚乳酸的应用及发展前景。

关键词 聚乳酸,纤维,生物可降解,应用

Advances of poly(lactic acid) fibers

Meng Long Wei Caihong Zhang Li Yan Jun Zha Fei Guo Xiaojun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Poly(lactic acid) (PLA) has generated great interests as one of the most innovative materials. The medical applications of this polymer arise from its biocompatibility and biodegradability. A critical review on the production of poly(lactic acid) fiber by various methods was presented, along with correlations between structure and properties of the fibers. The applications and the developmental prospect of polymer were also discussed.

Key words poly(lactic acid), fiber, biodegradation, application

近年来,随着人们环保意识的提高以及石油资源枯竭危险的日益临近,寻求可再生资源制备高分子材料成为高分子科学与技术发展的一大方向。在这类材料中,上世纪 90 年代末实现工业化的聚乳酸无疑是最具发展潜力的一种。聚乳酸纤维之所以受到众多公司和消费者的关注,并显示出强大的生命力,关键在于它具有很好的生物降解性和生物相容性,可减少纤维工业对石油资源的依赖,所以聚乳酸纤维又被称为 21 世纪的可循环再生材料。

1 聚乳酸国内外发展概况

1997 年美国最大的农业公司 Cargill 和化学公司 Dow Chemical 合作,双方各出资 50%,合资组建了聚合物公司——Cargill Dow Polymers,简称 CDP 公司,该公司于 2000 年投资 3 亿多美元在美国内布拉斯加州建造了年产 14 万 t 聚乳酸聚合物工厂,并于 2002 年投产,生产的聚乳酸纤维商品名为“Ingeo”,又称玉米纤维。2003 年 6 月,聚乳酸纤维经美国联邦贸易委员会批准得到分类名称,从而和棉、丝、毛、尼龙、聚酯纤维一起划归入公认的商品纤维类别。目前 CDP 公司的聚乳酸总产量达 20 万 t。随着聚乳酸纤维生产技术的进步,CDP 公司已与世界许多国家的生产厂家开展合作。迄今为止,全球已有 80 多家公司参与 CDP 公司的聚乳酸开发和聚乳酸纤维生产销售网,CDP 公司与日本尤尼吉卡公司合作开发出商品名为“TERRAMACRYL”的 PLA 纤维;与三菱树脂公司及美国 UNIFI 公司合作开发聚乳酸 POY 和 DTY 丝。目前 CDP 公司的聚乳酸已成为日本钟纺、尤尼吉卡、三菱树脂等大厂商的主要原料,当前聚乳酸的生产在欧、美、日等发达国家已初具规模,年生产能力超过 2.6 万 t^[1]。

作者简介:孟龙(1977—),男,在读硕士生。

联系人:郭效军(1969—),男,副教授,博士,硕导,主要从事纳米材料化学的研究工作。

我国进行聚乳酸及其纤维的研究虽起步较晚,但由于许多科研单位和生产厂家的积极参与,在聚乳酸及其纤维的理论基础研究和产业化生产技术等方面现已取得了很大的进步。近期我国拟建和在建的大型聚乳酸生产线主要有:哈尔滨威力达药业公司 1 万 t/a 聚乳酸项目;吉林粮食集团收储经销有限公司 5 万 t/a 聚乳酸生产线;秦皇岛骊骅淀粉股份有限公司 2 万 t/a 聚乳酸生产线等^[2]。

2 聚乳酸纤维的生产技术

2.1 乳酸的制备

乳酸是制备聚乳酸的主要原料,乳酸的生产可分为石油合成法和发酵法两种。

2.2 聚乳酸合成工艺^[3]

目前制造聚乳酸主要有以下 3 条路线:直接聚合(简称一步法)、丙交酯开环聚合(简称两步法)、丙交酯与其它单体的共聚合。相比而言,聚乳酸的制备方法以两步法和一步法生产技术较为成熟且应用最为广泛。

(1) 一步法(直接缩聚法)

一步法主要是指由精制的乳酸直接进行缩聚生产聚乳酸的方法。该法是最早、最简单的 PLA 生产方法。但制得的聚乳酸平均分子量较低,因而难以满足制造高分子材料制品的加工要求,故不利于工业化生产。

(2) 两步法(丙交酯开环聚合)

两步法是目前合成聚乳酸最常见的方法。该法生产工序为:在乳酸脱水缩合后得到低聚物,在催化剂作用下使其解聚制得 2,2-二甲基-3,6-二氧代-1,4-二噁烷(丙交酯),在真空下

蒸馏提纯后再进行催化开环聚合制得聚乳酸树脂。此方法制得的分子量可高达 20 几万。CargillDow 和杜邦公司等大多数公司所采用此法,是目前工业上普遍采用的方法,所生产的聚乳酸分子量高,结晶性好,强度高,用途广泛。间接聚合法的优点是:(1) 可得到高分子量的聚乳酸;(2) 可以使用纯度不高的乳酸为原料,甚至可用下脚料、废料,这是因为挥发性的丙交酯可与非挥发性杂质(蛋白质、多糖)分离。在用重结晶或蒸馏法提纯丙交酯时还可进一步去除杂质。间接聚合法的缺点是:(1) 丙交酯必须提纯才能聚合得到高分子量的产品。提纯的方法有 2 种,一是重结晶法,该法手续繁琐且溶剂消耗大;二是减压蒸馏法,此法设备投资大且技术要求高。(2) 生产工艺流程较长,生产成本较高,工艺较复杂,且在生产中需消耗大量试剂。对于两步法生产技术而言,乳酸的环化和提纯是制备丙交酯的技术难点,也是制备聚乳酸的关键所在。

在两步法生产聚乳酸过程中,丙交酯的开环聚合属链式聚合反应,并且聚合条件和工艺参数的选择往往随引发剂的不同而改变。根据引发剂类型的不同,两步法聚合通常又可分为阴离子聚合、阳离子聚合、自由基聚合。

阴离子、阳离子聚合工艺复杂,多采用氯化锌、氯化锡及氯化亚锡等常规催化剂,聚合时间较长,一般为 8~12h,同时要求体系有较高的真空度。离子聚合反应的缺点是反应能耗较大、聚合物质量不高。目前有关聚乳酸用的烷基金属催化剂正引起人们关注,该类催化剂具有催化效率高,降低能耗等特点,采用这类催化剂,聚合反应能在几分钟内完成。通常,丙交酯开环聚合方法还可进一步分为本体聚合和溶液聚合两种。

(3) 共聚法

共聚法主要是指丙交酯与其它单体如 GA(乙交酯)、E-CL(乙酸内酯)和 EG(乙二醇)等进行。

3 聚乳酸纤维的生物降解性

聚乳酸纤维的降解性能优良,研究表明,聚乳酸纤维降解不同于天然纤维微生物酶解的方式,聚乳酸降解的根本原因是聚合物链上酯键的水解,它的降解方式是必须先行水解,之后方可进行酶解。降解后产生 CO_2 和水,随后在植物光合作用下,它们又会成为淀粉的起始原料,这个循环过程见图 1。研究表明,一般聚乳酸纤维的平均降解时间为 1 年左右,无有害气体放出,对大气环境没有污染,是一种完全意义上的环保纤维^[4]。

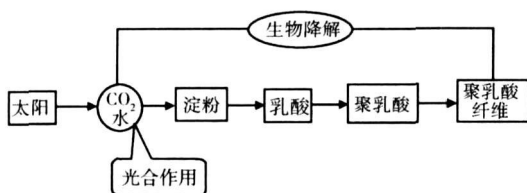


图 1 聚乳酸降解过程

4 聚乳酸的应用及前景展望

聚乳酸是一种无毒的高分子化合物,与石油产品合成树脂相比,具有良好的生物相容性、可降解性、机械物理性能等

优异的物化性能,主要表现在以下几个方面:

4.1 生物应用材料方面的应用

聚乳酸在人体内被分解为 L-乳酸,可为人体所代谢,具有高度的安全性,并可被组织吸收,在医疗领域具有广阔的应用前景。聚乳酸纤维可用作手术缝合线、吊绳、纱布、针织布、外用脱脂棉、绷带等,非织造布可用作手术衣、手术覆盖布、口罩等;聚乳酸树脂可用作骨钉、组织工程支架等。

聚乳酸与聚己内酯(PLA/PCL)共聚可制得手术缝合线,在保持生物降解性的基础上改善了材料的亲水性、结晶性,提高了缝合线的柔顺性、打结强度和打结安全性。特别对于体内伤口,使用可吸收性手术缝合线,无需二次手术拆线,减少了病人的痛苦^[5]。

4.2 日用领域方面的应用

聚乳酸机械性能及物理性能良好,适于吹塑、热塑等成型加工方法,加工方便,应用十分广泛。可用于加工各种塑料制品,包括快餐饭盒、纺织面料,农用地膜、地毯、家居饰品等,日本三洋公司甚至以环保为卖点,用聚乳酸来生产光盘。

聚乳酸纤维织物比较柔软,可以加工成短纤维、复丝和单丝的形式,与棉、羊毛或黏胶等可降解性纤维混纺,制得类似丝的织物,不但耐用,吸湿性好,而且具有优良的形态稳定性和抗皱性能。由于聚乳酸纤维有丝感外观、蓬松的手感,免烫抗皱,接触皮肤有干燥感,没有任何刺激,特别适用于女用内衣、外衣、运动服等^[6]。

4.3 聚乳酸的应用前景

(1) 以植物为原料的生态塑料聚乳酸,可能在不远的将来代替一部分化工塑料制品,使生态环境得以改善,生活质量得以提高。

(2) 聚乳酸有可能缓解日益严重的石油资源危机。据统计,石油将在 40~50 年内消耗殆尽,石油及其产品的价格近年来也经历了大幅的波动,而聚乳酸的原料—玉米,在过去的 10 年间,价格却保持基本稳定。油价的暴涨必将使人们将更多的注意力投向以聚乳酸为代表的生态塑料行业。

(3) 聚乳酸的发展可以拓宽农产品的销售渠道,提高农产品的附加值,刺激农民种粮的积极性,在国民经济发展过程中,具有更深层次的战略意义。

参考文献

- [1] 张旺玺,张慧勤,等.聚乳酸纤维的合成加工与应用[J].中原工学院学报,2005(3):1-4.
- [2] 钱明球.聚乳酸及其纤维的发展概况和应用前景[J].合成技术及应用,2006,21(4):49-52.
- [3] Bhuvanesh Gupta, Niles Revagadea. Poly(lactic acid) fiber: An overview[J]. Science Direct Prog Polym Sci,2007,32:455-482.
- [4] 徐超武,王雪华.聚乳酸(PLA)纤维的生产和开发应用[J].四川丝绸,2006(1):26-28.
- [5] Lam K H, Nijenhuis A J, Bartels H. [J]. Journal of Applied Biomaterials, 2004, 6(3):191-197.
- [6] 姚军燕,杨青芳.高性能聚乳酸纤维的研究进展[J].化工进展,2006,5(3):286-291.

收稿日期:2008-03-11