



“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材
 化纤专业开放教育系列教材



中国化学纤维工业协会·恒逸基金



中国化学纤维工业协会·绿宇基金

生物基化学纤维 生产及应用

S

HENGWUJI HUAXUE XIANWEI
 SHENGCHAN JI YINGYONG

任 杰 主 编

孙玉山 程博闻 李乃强 副 主 编

赵庆章 顾书英 主 审

中国化学纤维工业协会 组织编写

级出版社



中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位



“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材
化纤专业开放教育系列教材

生物基化学纤维 生产及应用

任 杰 主 编

孙玉山 程博闻 李乃强 副主编

赵庆章 顾书英 主 审

中国化学纤维工业协会 组织编写

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书内容主要包括聚乳酸纤维、纤维素纤维、壳聚糖纤维、海藻纤维、醋酸纤维、生物基聚酰胺纤维、PTT纤维、蛋白改性纤维的分类、基础知识、制备原理、生产工艺、结构、性能与应用以及发展前景。

本书力求集科学性、知识性、系统性和可操作性于一体,将最新的生物基化学纤维的信息和动态纳入其中,不仅适用于从事化纤、材料等相关领域的科研人员,也适合高分子材料科学与工程等相关专业的师生参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物基化学纤维生产及应用/任杰主编. —北京:
中国纺织出版社, 2018. 6

“十三五”普通高等教育本科部委级规划教材. 化纤
专业开放教育系列教材

ISBN 978-7-5180-5090-1

I. ①生… II. ①任… III. ①生物材料—化学纤维—
高等学校—教材 IV. ①TQ34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 115515 号

策划编辑: 范雨昕 责任编辑: 朱利锋 范雨昕 沈 靖
责任校对: 王花妮 责任印制: 何 建

中国纺织出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码: 100124

销售电话: 010—67004422 传真: 010—87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2018 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 24.25

字数: 533 千字 定价: 98.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社图书营销中心调换

丛书编写委员会

顾 问：郁铭芳 蒋士成 孙晋良 姚 穆 俞建勇

主 编：端小平

副主编：赵 强 邱奕博

委 员（按姓氏笔画排序）：

万 蕾 马小民 尹翠玉 王玉萍 王华平

王 桦 王 锐 兰建武 叶光斗 叶新建

任 杰 刘向阳 吕佳滨 孙玉山 朱 波

朱美芳 许贤文 吴文静 张冬霞 张红光

张国良 张定金 张凌清 张 朔 张清华

李乃强 李东宁 李增俊 李德利 杨占平

杨 涛 汪丽霞 肖长发 陈文兴 陈 龙

林世东 姚菊明 赵庆章 赵 昕 郝新敏

夏延致 徐 坚 徐樑华 殷敬华 钱 军

顾书英 黄玉东 黄 庆 程博闻 靳高岭

戴泽新 臧慧卿

序

党的十九大报告指出“中国特色社会主义进入了新时代，我国经济发展也进入了新时代”，我国经济已由高速增长阶段转向高质量发展阶段。高质量发展根本在于经济活力、创新力和竞争力的持续提升，这都离不开高质量人才的培养。

近年来，化纤科技进步快速发展，高性能化学纤维研发、生产及应用技术均取得重大突破，生物基化学纤维及原料核心生产技术取得新进展，再生循环体系建设成效显著，化纤产品高品质和差异化研发创新成果不断涌现，随着化纤行业的科技进步，专业知识爆炸性的增长亟须相适应人才的培养以及配套的化纤教材和图书作支撑，专业人才和专业知识是保证行业科技持续发展的源泉。为此，中国化学纤维工业协会携手“恒逸基金”和“绿宇基金”与中国纺织出版社共同谋划组织编写出版“化纤专业开放教育系列教材”，为促进化纤行业技术进步，加快转型升级，实施行业高质量发展和提高人才培养质量等提供智力支持。

该系列教材力求贴近实际，突出体现化纤领域的新技术、新工艺、新装备、新产品、新材料及其应用。这是一套开放式丛书，前期先从《高性能化学纤维生产及应用》《生物基化学纤维生产及应用》《循环再利用化学纤维生产及应用》三本书开始编写，将根据化纤行业技术进步和图书市场的需要，适时增编其他类化学纤维生产技术及应用分册。

该系列教材由纺织化纤领域的专家、学者以及企业一线技术人员共同编写，详细介绍高性能化学纤维、生物基化学纤维、循环再利用化学纤维的原料、生产工艺、装备及其应用，内容翔实，与生产实践结合紧密，具有很强的行业权威性、专业性、指导性和可读性，是一套指导生产及应用拓展的实用教材。

在该系列教材的编写过程中，得到了行业内知名专家、学者和行业领导的指导和帮助，同时，得到业内龙头企业的大力支持，在此一并表示衷心的感谢！

中国化学纤维工业协会

2018年6月

前 言

生物质是指动植物和微生物中存在或者代谢产生的各种有机体，比如糖类、纤维素以及一些酸、醇、酯等有机物。生物基纤维是指由这些生物质制成的纤维，根据原料来源和生产过程基本可划分为生物质原生纤维、生物基再生纤维、生物基合成纤维三大类。

生物质原生纤维是用自然界的天然动植物纤维经物理方法处理加工成的纤维，常被称为天然纤维。棉、麻、丝、毛作为传统的四大天然纤维，见证了人类挣脱蒙昧，由茹毛饮血开始发展成为能够制作工具，学会捕猎、采集、种植和建造等技巧，最终进化成为具有复杂社会形态和浩瀚文化遗产的生物群体的波澜壮阔的发展历史。远古智人偶然发现，动物的皮毛和植物纤维鞣制编织之后的织物穿在身上可以御寒，于是有了最早的麻和毛的“服装”。现代考古发现，7000多年前印度河流域的人类就已经成功种植棉花和纺织棉织物；公元前5000年，亚麻已经成为古埃及的主要服装面料；美索不达米亚平原的古巴比伦人使用绵羊的羊毛作为纺织面料；而在石器时代的末期，中国已经开始了养蚕、抽丝和织绸，汉唐时期东西方贸易、文化和技术交流的频繁和深入，让中国丝绸随着“丝绸之路”大量远销到中亚、西亚、地中海和欧洲，举世闻名。

天然纤维作为衣物面料已有几千年的历史，至今仍广泛应用于现代服装制品中。然而，现代化学纤维合成和制造技术的发展对传统的天然纤维市场造成了巨大的冲击。19世纪末至20世纪初，欧洲人为仿制昂贵的丝绸开始了人造化学纤维的探索发展道路。早期研究和生产的硝酸纤维等都各自因其某些缺陷，如纤维强度低或者生产成本过高未能得到推广应用。直到20世纪30年代左右，随着有机化学和高分子化学的发展，一些性能优异，生产成本低廉且生产稳定高效的化学纤维应运而生，如涤纶、锦纶、腈纶、丙纶、氨纶等，它们被合称为合成纤维，都拥有着各自的优异性能特点，比如涤纶弹性好，强度高，耐磨不易变形；锦纶贴身附体，强度和耐磨性居所有纤维之首；腈纶手感柔软，蓬松卷曲，酷似羊毛，被称为“合成羊毛”；丙纶质轻、抗酸碱，被广泛应用于产业用领域；氨纶弹性高、回复率好、保型性好，用于健美服、高端弹力面料。这些化学纤维的性能往

往比天然纤维高，且成本低廉，常纯纺或者与传统天然纤维混纺、交织，应用于各种织物面料中，目前其总用量已经大大超过传统的天然纤维。

然而，化学纤维的大量使用也给当前资源、环境带来了一系列问题。首先，化学纤维的原料来源于石油，石油是一种不可再生的资源，并且目前由于过度开采，石油储量急速下降，已经出现了“能源危机”；此外，化学纤维是相对分子质量成千上万甚至几十万的高聚物，天然界中几乎不存在能够分解它们的动植物或者菌类，在自然环境下它们的废弃物被直接排放到自然界中，对自然界原有的循环系统造成毁灭性的影响。目前，还缺少能够完全处理这些化学纤维废弃物的方法，放任不管会造成“白色污染”和“海洋污染”，传统的处理方法均没有非常好的效果，直接填埋会造成土地和水污染，堆肥环境下难以被降解，而燃烧又会产生污染性气体。

在当今“保护环境、杜绝污染、构建可持续发展社会”的大背景下，高分子材料科技工作者正孜孜不倦地努力研究和各种可再生、无污染、可降解的纤维。研究人员从自然界中无污染的天然纤维上得到启发，结合现代高分子化学的技术手段，利用生物体内存在或者代谢产生的一些高分子物质，研究开发出性能优良的生物基合成纤维和生物基再生纤维。这些生物基再生或者合成纤维具有和天然纤维一样，来源广泛，无污染和可降解的特性，且各自具有独特的特点和应用价值。比如利用生物质原料（如淀粉、糖、纤维素）经生物发酵生产乳酸、再经聚合生产聚乳酸及其纤维，在具有可再生、无污染、可降解特点的同时，还具有非常好的生物相容性和一定的抑菌性，可以用于制造可吸收手术缝合线和一次性医疗卫生用品。又如用海洋中蕴含量巨大的海藻提取物制备的生物质再生纤维，来源广泛、环保无毒，还具有能够吸附金属离子和防辐射的特殊性质。我们相信，这些安全环保和具有特殊性能的生物基纤维，一定会在未来得到广泛应用，替代石油基化学合成纤维，在各大产业领域大放异彩，给这个世界带来绿色与健康。

本书阐述了近十几年来各种生物基纤维的研究现状以及未来发展方向，特别是各种生物基纤维的性能特点、制备工艺以及应用领域，对生物基纤维的开发具有一定的启迪和帮助。本书力邀生物基纤维研究领域的各位专家学者共同执笔，集众家之长，打造出一本适合生物基高分子材料及其相关领域的研发人员、管理与生产技术人员、材料应用者等阅读，也适合高分子材料科学与工程相关专业的师生参考使用。本书由任杰担任主编，孙玉山、程博闻、李乃强担任副主编，赵庆章、顾书英担任主审，陈文兴、叶光斗、兰建武、姚菊明等参与了编审。具体

编写分工如下：第一章由任杰负责编写，钱程、曹建达、傅忠君等参与了编写；第二章由孙玉山、程博闻负责编写，程春祖、蔡剑、张东、黄伟、李婷、周运安、宋俊、尹翠玉等参与了编写；第三章由陈龙负责编写，孙均芬、潘丹等参与了编写；第四章由夏延致负责编写，王兵兵、薛志欣、田星等参与了编写；第五章由杨占平负责编写，张丽、王宏等参与了编写；第六、第七章由徐晓辰负责编写，李乃强、秦兵兵、郑毅、孙朝续等参与了编写；第八章由尹翠玉负责编写。此外，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的研究生金幸、王蛟、李一晗、花翹楚和季诺等也参与了文字排版与校对、图表整理等工作。本书还得到了上海凯赛生物科技有限公司、安徽恒鑫环保新材料有限公司、天津工业大学研究生课程优秀教材建设项目（2017—39）的支持。在此一并表示感谢！

在本书的编写过程中，得到国内外众多同行的关心、支持和帮助，尤其得到了中国化学纤维工业协会副会长王玉萍、生物基化学纤维专业委员会秘书长李增俊等的悉心指导与帮助，在此深表谢意！

由于编著水平有限，本书在内容的选择和文字表述上均可能存在不足，敬请读者和同行不吝指正。

任杰 于同济大学

2018年5月

目 录

第一章 聚乳酸纤维	001
第一节 概述	001
一、聚乳酸纤维的发展历史	001
二、聚乳酸纤维的品种分类	003
三、聚乳酸纤维的产地、产能及商品名称	004
四、聚乳酸纤维的应用领域	005
五、聚乳酸纤维的发展前景展望	006
第二节 聚乳酸的合成及产业化	007
一、聚乳酸的合成制备方法	007
二、聚乳酸的产业化	013
第三节 聚乳酸纤维的成型加工	016
一、熔融纺丝	016
二、聚乳酸长丝的加工	022
三、聚乳酸短纤维纱线的加工	028
四、聚乳酸纤维的染整加工	034
第四节 聚乳酸纤维的结构与性能	041
一、聚乳酸纤维的结构和结晶性	041
二、聚乳酸纤维的力学性能	042
三、聚乳酸纤维的耐热性	043
四、聚乳酸纤维的生物降解性	043
五、聚乳酸纤维的服用特性	044
六、聚乳酸纤维的生物相容性	045
七、聚乳酸纤维的阻燃性	046
八、聚乳酸纤维的抗紫外线性能	046
九、聚乳酸纤维的抑菌性能	047
第五节 聚乳酸纤维的应用	047
一、针织物	047
二、机织物	049
三、非织造布	049
参考文献	058

第二章 纤维素纤维	066
第一节 概述	066
一、纤维素纤维的生产方法	066
二、莱赛尔纤维的品种与分类	067
三、莱赛尔纤维的发展简史	067
四、莱赛尔纤维的产业现状	070
五、莱赛尔纤维的发展展望	071
第二节 生产纤维素纤维的基本原料	072
一、植物纤维原料的来源及其化学成分	072
二、纤维素的结构与性能	074
三、纤维素浆粕	076
第三节 NMMO 法纤维素纤维	078
一、NMMO/纤维素纺丝原液的制备和性质	078
二、Lyocell 纤维的纺丝成型与后加工	087
三、溶剂的回收利用	100
四、莱赛尔纤维的结构、性能及用途	107
第四节 氨基甲酸酯法纤维素纤维	111
一、纤维素氨基甲酸酯 (CC) 法的发展概况	111
二、纤维素氨基甲酸酯 (CC) 法的制造原理	112
三、纤维素氨基甲酸酯法纤维素纤维的生产工艺	113
四、纤维素氨基甲酸酯 (CC) 的用途	114
第五节 离子液体法纤维素纤维	115
一、离子液体概述	115
二、离子液体/纤维素纺丝原液的制备	117
三、离子液体/纤维素纺丝与后处理	121
四、新型纤维素纤维的结构、性能与应用前景	123
第六节 其他新型纤维素纤维	126
一、LiCl/DMAc 法纤维素纤维	126
二、蒸汽闪爆法纤维素纤维	126
三、液晶溶液制备纤维素纤维	127
四、增塑法纤维素纤维	128
参考文献	129
第三章 壳聚糖纤维及其应用	134
第一节 概述	134
一、壳聚糖纤维	134
二、壳聚糖纤维性能特点	134

三、壳聚糖纤维发展历史	134
第二节 甲壳素的提取与脱乙酰	135
一、甲壳素的提取	135
二、甲壳素的脱乙酰反应	143
第三节 壳聚糖的结构和性质	147
第四节 壳聚糖纺丝原液的制备和性质	162
一、壳聚糖纺丝原液的制备	162
二、壳聚糖纺丝原液的性质	172
第五节 壳聚糖纤维的成形	180
一、壳聚糖纤维的湿法成形	180
二、壳聚糖纤维的其他成形方法	187
第六节 壳聚糖纤维的性能和用途	190
一、壳聚糖纤维的性能	190
二、壳聚糖纤维的用途	192
第七节 壳聚糖纤维织造布和非织造布	194
一、壳聚糖纤维织造布	194
二、壳聚糖纤维非织造布	194
三、壳聚糖纤维的发展展望	195
参考文献	196
第四章 海藻纤维	207
第一节 概述	207
一、海藻纤维的发展简史	207
二、海藻纤维的产品与分类	210
三、海藻纤维的研究现状	212
四、海藻纤维的产业现状	212
五、海藻纤维的发展意义	213
第二节 海藻胶的制备	214
一、海藻分布及养殖现状	214
二、海藻胶的制备及应用	218
第三节 海藻纤维的生产	229
一、褐藻胶纤维纺丝原液的制备及性能	229
二、红藻胶纤维纺丝原液的制备	230
三、湿法纺丝工艺	232
四、后处理机理及工艺	234
第四节 海藻纤维的结构及性质	237
一、海藻纤维的结构	237

二、海藻纤维的性质	238
第五节 海藻纤维的应用	243
一、纺织服装用海藻纤维	244
二、医学应用海藻纤维	245
三、卫生用海藻纤维	246
四、阻燃工程用海藻纤维	247
五、生物吸附用海藻纤维	247
第六节 海藻纤维的发展前景	248
参考文献	254
第五章 醋酸纤维	258
第一节 醋酸纤维概述	258
一、醋酸纤维的概念与产品分类	258
二、醋酸纤维的发展简史	258
三、醋酸纤维的产业现状	259
第二节 醋酸纤维素片的制备	260
一、纤维素原料的选择	260
二、醋酐的制备	261
三、乙酰化反应、水解机理及醋酸纤维片的成品制备	262
四、醋酸的回收	264
第三节 醋酸纤维的生产工艺	265
一、浆液的制备	265
二、纺丝工艺	266
三、后处理工艺	267
四、丙酮回收利用	268
第四节 醋酸纤维的结构与性质	269
一、醋酸纤维的结构	269
二、醋酸纤维的性质	271
第五节 醋酸纤维的应用与发展前景	275
一、醋酸纤维的应用	275
二、醋酸纤维的发展前景	279
参考文献	282
第六章 生物基聚酰胺纤维	284
第一节 概述	284
第二节 生物基聚酰胺的单体制备	285
一、生物基 1,5-戊二胺的制备	285

二、长链二元酸的制备	292
三、生物基聚酰胺的聚合	293
四、生物基聚酰胺树脂的结构与性能	295
第三节 生物基聚酰胺纤维的典型生产工艺	301
一、聚酰胺切片的干燥	301
二、聚酰胺 56 纤维的生产工艺	301
第四节 生物基聚酰胺纤维的结构性能、应用及展望	305
一、生物基聚酰胺纤维的氢键结构	305
二、生物基聚酰胺纤维的性能	306
三、生物基纤维的应用	312
四、生物基聚酰胺纤维展望	315
参考文献	316
第七章 PTT 纤维	320
第一节 概述	320
第二节 PTT 的制备	320
一、1,3-丙二醇的生产	320
二、PTT 的聚合	324
三、PTT 树脂的结构与性能	326
第三节 PTT 纤维的典型生产工艺	327
一、PTT 长丝	329
二、PTT 短纤	332
三、PTT 连续膨体长丝	332
第四节 PTT 纤维的结构性能与应用	333
一、PTT 纤维的结构性能	333
二、PTT 纤维的应用	336
三、展望	337
参考文献	337
第八章 蛋白改性纤维	340
第一节 概述	340
第二节 大豆蛋白改性纤维	342
一、大豆蛋白的结构与组成	342
二、大豆蛋白变性与复性	344
三、大豆蛋白改性纤维的性能与应用	345
第三节 丝素蛋白改性纤维	347
一、丝素蛋白的结构	347

二、丝素蛋白改性液的制备及生产工艺	349
三、丝素蛋白改性纤维的性能与应用	349
第四节 酪蛋白改性纤维	355
一、酪蛋白的结构	355
二、酪蛋白改性液的制备及生产工艺	356
三、酪蛋白改性纤维的性能与应用	357
第五节 蚕蛹蛋白改性纤维	358
一、蚕蛹蛋白的结构	358
二、蚕蛹蛋白改性液的制备及生产工艺	359
三、蚕蛹蛋白改性纤维的性能与应用	359
第六节 胶原蛋白改性纤维	363
一、胶原蛋白的结构	363
二、胶原蛋白改性液的制备及生产工艺	364
三、胶原蛋白改性纤维的性能与应用	365
参考文献	367

第一章 聚乳酸纤维

第一节 概述

聚乳酸 (Polylactic Acid) 是由生物质原料 (木薯、甜菜、蔗糖、秸秆纤维素等) 经微生物发酵而成的小分子乳酸 (Lactic Acid) 聚合而成的高分子材料, 英文简写 PLA。聚乳酸纤维是由聚乳酸原料通过熔融纺丝等方法制备的新型绿色纤维, 俗称“乳丝”。

聚乳酸的原料来源于玉米、木薯、甘蔗、稻草、秸秆等含淀粉、糖、纤维素的生物质原料, 聚乳酸的聚合生产和纺丝过程无污染, 与使用不可再生石油资源生产的化学纤维相比, 更符合循环经济和可持续发展的理念。而且聚乳酸纤维产品使用后, 在堆肥条件下可快速降解成为二氧化碳和水, 产物完全无毒, 不污染环境, 从而缓解目前“垃圾围城”和“白色污染”的问题。聚乳酸降解最终完全转变为二氧化碳和水, 能够被植物吸收, 经植物“光合作用”重新形成植物淀粉、葡萄糖或纤维素, 这些原料又可以被用来合成聚乳酸, 形成了一个闭合的碳循环。从生产到使用整个过程中, 聚乳酸都不会向大气中排出多余的二氧化碳, 属于典型的低碳足迹的聚合物。

聚乳酸纤维温润柔滑, 弹性好, 具有生物相容性、亲肤性、柔软性, 且具有良好的芯吸效应, 有很好的导湿作用。纤维加工的产品有丝绸般的光泽及舒适感, 悬垂性佳。由于聚乳酸纤维初始原材料是生物质材料, 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。

一、聚乳酸纤维的发展历史

聚乳酸纤维的发展历史是伴随着聚乳酸合成制造技术的发展成熟和大规模工业化而推进的。

聚乳酸是由小分子乳酸单体聚合而成。乳酸是一种有机小分子物质, 分子式为 $C_3H_6O_3$, 化学名称为 2-羟基丙酸 (2-hydroxypropanoic acid)。它是一种 α -羟基酸, 即分子中含有一个羟基 ($-OH$) 的羧酸 ($R-COOH$)。在水溶液中, 它的羧基 ($-COOH$) 会释放出一个质子, 而产生乳酸根离子 $CH_3CHOHCOO^-$, 因而显出弱酸性。乳酸有手性, 有两个旋光异构体: 一个被称为 L- (+) -乳酸或 (S) -乳酸, 另一个被称为 D- (-) -乳酸或 (R) -乳酸, 如图 1-1 所示。L-乳酸存在于汗、血、肌肉、肾和胆中, 混合的乳酸来自酸奶制品、番茄汁、啤酒、鸦片和其他高等植物^[1]。

(一) 乳酸的发展历史

乳酸的发现和研究开发, 经历了一个漫长的过程。早在 1780 年, 瑞典化学家 Carl Wilhelm Scheele 从酸奶中发现并分离出来了一种有机酸, 并将其命名为“乳酸” (Lactic Acid,

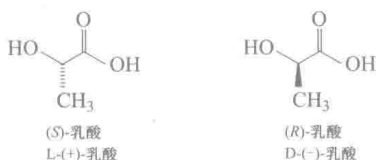


图 1-1 乳酸的两种对映异构体



图 1-2 Carl Wilhelm Scheele (1742—1786)

早期也称之为 Milk Acid)^[2,3]。随后在 1808 年,瑞典化学家 Jöns Jacob Berzelius (现代化学的奠基人之一)发现动物疲劳的肌肉中会产生乳酸,并且其浓度与肌肉的活动程度成比例。1907 年, Fletcher 与 Hopkins 报道了肌肉疲劳以及缺氧导致的乳酸堆积现象,并且发现在有氧气存在的情况下堆积的乳酸可以消失。1924 年, A. V. Hill 等以 Fletcher 与 Hopkins 的研究为基础,提出的著名的“氧债学说”的基础。

然而直到 Carl Wilhelm Scheele (图 1-2)发现了乳酸 70 多年后,19 世纪 50 年代后期,法国微生物学家 Louis Pasteur 以严谨、科学的方法开展研究,发现乳酸的产生源自于酸奶中的某些微生物。1873

年,英国医生 Joseph Lister 从酸奶中分离并提取出此种微生物,即为乳酸菌 (*Bacterium lactis*)。同年,德国化学家 Johannes Wislicenus 明确了乳酸的分子结构。

此后的 1883 年,美国的阿伏利公司 (Charles E. Avery) 率先实现了乳酸的工业化生产。德国人随后在 1895 年也建立了一家小型的乳酸生产工厂 Boehringer Ingelheim, 开始了乳酸的工业化生产^[4]。然而直到 40 年后的 1936 年,随着荷兰人建立了迄今为止世界上最大的乳酸生产工厂 Schiedamse Melkzuur Fabriek, 即现在的 Purac 公司,乳酸大规模工业化生产的时代才真正来临。

乳酸的生产,最早是通过从微生物的发酵产生乳酸,再经分离提纯实现的。发酵法自 100 多年前乳酸工业化生产以来,直到现在仍然是乳酸生产的主流方法。其优点是原料充足,工艺简单,成本低而产量高;但存在着生产周期较长,只能间歇或者半连续化生产等缺点,生产效率有待进一步提高。此外,在 1950 年,日本学者首先用化学合成法实现了乳酸的工业化生产^[5]。此方法使用石油基化工原料,先通过乙醛和氢氰酸制备乳酸腈,然后将其在第二阶段水解为乳酸。化学法的优点在于能够实现连续化生产,且产品也得到了美国食品和药品管理局 (FDA) 的认可;但该方法所用的原料乙醛和氢氰酸有毒,成本也高,不符合绿色环保的发展理念,极大地限制了其发展。近年来还有科研工作者正在探索通过酶化法制备乳酸^[6],此方法工艺复杂,尚未得到工业化应用。

(二) 聚乳酸的发展历史

聚乳酸在高分子学科诞生之初就已经被发现,然而相对于同时期发现的其他高分子材料顺利的发展道路,聚乳酸的发展经历了一个漫长而曲折的过程。

早在 1845 年, 法国化学家 Théophile-Jules Pelouze 在高温 (130℃) 下蒸馏乳酸脱水, 首次发现了乳酸线型二聚体——乳酰乳酸的形成^[7]。直到 1913 年, 美国科学家 Nef 首先在低压 (133.322 MPa) 和高温 (90℃) 条件下, 采用乳酸直接脱水缩合的方法, 合成了 3~7 个聚合度的低相对分子质量聚乳酸, 这是一种黏稠体或质脆的玻璃体^[8]。这实际上就是目前使用的缩聚法 (也称“一步法”) 制备聚乳酸技术的起源, 此时, 乳酸已经工业化生产 18 年。1932 年, DuPont 公司的 Carothers 等采用乳酸的环状二聚体——丙交酯开环聚合的方法, 首次得到了相对分子质量达到几千的聚乳酸, 但其机械性能仍然很差, 不具有实用价值^[9]。1954 年, DuPont 公司的 Lowe 又对这一技术进行了进一步的完善, 得到了相对分子质量较高的聚乳酸^[10]。这也就是目前聚乳酸生产企业广泛采用的开环聚合技术 (也称“二步法”)。

1962 年, 美国 Cyanamid 公司首先使用聚乳酸制作可吸收的手术缝合线, 这种缝合线具有良好的生物相容性和可生物降解性, 克服了以往用多肽制备的缝合线具有过敏性的缺点。1966 年, Kulkarni 等发现, 高相对分子质量的聚乳酸在人体内也是可降解的, 从此聚乳酸作为生物医用材料开始被广泛深入地研究^[11]。1970 年前后, 美国 Ethicon 公司用丙交酯与乙交酯制备了一种 PLA 共聚物 (PLGA), 用作能够被人体吸收的手术缝合线^[12,13], 这是世界上第一种真正具有实用价值的聚乳酸纤维。1975 年起, 使用该材料的缝合线开始以“Vicryl”的商品名出售, 其改进型的产品直到 40 年后的今天仍在市场上热销。1987 年, Leenslag 等研制出高相对分子质量的 PLA, 其机械强度有了很大改善, PLA 作为可吸收骨折内固定材料的研究开始显示出广阔的前景^[14]。此时的聚乳酸仍比较局限地被用于附加值较高的医疗领域。

直到 1997 年, Cargill-Dow 公司 (即现在的 NatureWorks 公司) 正式实现了聚乳酸的大规模工业化生产。该公司向市场提供的廉价、高纯度、高相对分子质量的聚乳酸树脂, 使人们对聚乳酸加工和应用技术的大规模研究成为可能, 日本的东丽公司、钟纺公司等开始对聚乳酸纤维的工业化规模生产进行开发, 促进了聚乳酸在纤维领域的发展和应。至此聚乳酸纤维的研究正式进入工业化开发生产阶段。

二、聚乳酸纤维的品种分类

常用的聚乳酸纤维可以分为聚乳酸长丝、聚乳酸短纤维及聚乳酸复合纤维等。

1. 聚乳酸长丝

聚乳酸长丝是由多根长单丝经过拉伸、加捻或者变形工序形成的纤维集合体, 其生产是单锭生产方式, 一根丝条有几十根单丝, 通过物理化学变形的办法, 可以纺制差别化聚乳酸纤维。比如, 通过假捻、空气变形、复合等方法, 使长丝具有毛型风格; 通过改变喷丝孔的形状或者捻度的强弱, 纺制纺丝型纤维; 通过拉伸丝和预取向丝的混纤变形, 制得仿麻竹节丝; 通过各种空气喷射或加捻技术, 可以纺制网络丝、网络变形丝、空气变形丝和包芯丝等。

2. 聚乳酸短纤维

聚乳酸短纤维是由若干根聚乳酸短纤维 (十几根到几十根, 直至上百根), 加工成连续、细长、纤维间结合紧密, 具有一定的强力、弹性等力学性能的产品。目前, 聚乳酸纤维有多种加工方式, 可以在棉纺系统、毛纺系统和各种新型纺纱设备上上进行纺纱加工; 产品种类有