

可生物降解型纤维材料

朱颖先, 陈大俊^{**}, 李瑶君

(东华大学^{*} 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

摘要: 主要介绍了近年来可生物降解材料合成技术的新进展及其在纤维材料上的应用, 同时, 介绍了可降解纤维材料如纤维素纤维、甲壳素类纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维, 尤其对淀粉纤维的发展作了较为详细的论述, 指出淀粉纤维的应用领域已获得了较大的拓展。由于淀粉可再生, 可降解, 成本低, 淀粉纤维未来的应用前景十分广阔。

关键词: 可生物降解; 天然高分子; 纤维材料

引言

随着高分子材料的快速发展, 在其重要性日益凸现的同时, 人们发现了它的不足之处, 即大部分人工合成的高分子材料在自然界难以降解。在人们越来越关心自己所处环境的今天, 不可降解的高分子材料造成的“白色污染”, 也越来越受到了人们的关注。为了解决这个问题, 人们开展了各种研究工作, 制成了各种可降解材料。

目前, 可降解材料主要可分为三大类: 可生物降解材料, 光降解材料和光/生物双降解材料^[1]。为使材料获得广泛的应用, 并具有一定的使用年限, 一般可采用下面四种方法增强材料的可降解性: (1) 在高聚物中添加可生物降解或光降解组分; (2) 对合成高聚物的主链进行化学改性, 引入可氧化或可水解基团; (3) 使用可生物降解高聚物及其衍生物; (4) 设计新的可水解结构^[2]。

可生物降解高分子材料是指在一定时间和适当的自然条件下能够被微生物(如细菌、真菌、藻类等)或其分泌物在酶或化学分解作用下发生降解的材料^[3]。影响可生物降解性的化学因素有高分子的亲水性、构型、形态结构、链段的活性、分子量、高聚物的组成以及上述因素之间的相互关系。高分子的亲水性越强, 越易水解, 水解酶对酯键、酰胺键和氨基甲酸酯键都有较强的作用; 无定形态的高聚物比结晶状态容易水解; 分子链段越柔顺, 玻璃化温度越低, 越有利于降解; 链段活性越大, 自由体积越大, 越容易受到酶的进攻, 也就越容易降解; 可降解性随着分子量增大而降低; 高聚物的组成, 如共混、共聚等也影响着高分子的可降解性^[4]。在酶催化和化学降解作用下, 高分子可以降解为可被生物吸收的低分子量产物, 或是生成较低分子量的高聚物, 以有利于生物降解。

作为人类生产和生活必不可少的纤维材料, 其废弃物也倍受关注, 尤其是人工合成的化学纤维, 难以降解, 已成为新的污染源。目前主要采用再生法、燃烧法和降解法解决这个问题, 其中公认的最佳方法是降解法, 而在生物降解、光降解和热降解这几种方法中, 生物降解法又以其成本低, 效果好而引人注目^[5]。由可降解纤维制成的纺织品, 在微生物作用下, 可分解为二氧化碳和水, 对环境无害; 可降解纤维又因为其良好的性能, 突出的生物相容性而在医疗、园艺、建筑等领域获得了广泛的应用, 其中尤以淀粉、甲壳质在纤维制造方面取得突破, 而淀粉因其成本低廉, 易于得到, 在改善

作者简介: 朱颖先, 江苏吴江人, 东华大学材料学院硕士研究生, 主要从事天然高分子及生物可降解材料的研究;

^{*} 原中国纺织大学;

^{**} 通讯联系人。

其加工性能后,有可能实现大规模淀粉纤维生产。

1 合成方法

可生物降解材料的合成主要有以下几种方法

1.1 生物合成法

这种方法是采用微生物或是采用基因合成,其中基因合成是最有生命力和广阔前景的合成方法

1982年,英国 ICI公司将土壤中的 *Alealegenes Entropils* 菌种合成聚(3-羟基丁酸酯)(PHB),并实现工业化生产。由于 PHB 结晶度高、较脆,该公司又以有机酸为原料,合成了 3-羟基丁酸,3-羟基戊酸的共聚物 PHBV。上海师范大学环境科学研究所利用嗜甲基细菌以废甲醇为碳源发酵,合成 PHB^[3]。现在,世界各国正在研究以改变碳源成分,或利用蓝藻菌、固氮菌、枯草杆菌等微生物发酵合成各种新的共聚酯

80年代,Slater等将合成 PHB 的细菌 *Alealegenes Entropile*(产碱杆菌属)的有关酶,利用基因工程法引入油菜、向日葵等油料植物获得“转基因植物”(transgenic plants),从这些转基因植物的细胞或质体中克隆合成 PHB。这种合成方法成本低,产出量大,价格合理,而其高技术的内涵更让人体会到它诱人的前景。目前,甜菜、块茎、淀粉类作物的基因转换正在进行探索^[6]。

1.2 化学合成高分子法

用这种方法可以合成聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)等,可降解聚乙烯的合成采用了将乙烯与开环后能生成可水解酯基的单体共聚的方法,在聚乙烯主链上引入可水解基团,促进聚乙烯的降解^[4]。聚氨基酸,含有氨基酸的聚酰胺和聚酰胺酯也可制成可生物降解材料,在聚酰胺中引入的酯键使聚合物更容易水解,在 pH=7.4 的缓冲溶液中,聚酰胺酯可被真菌作用而水解^[7]。PLA 和聚乙烯醇也已成为这方面的开发热点。

1.3 天然高分子改性法

甲壳质经过酰基化、羧基化、氰基化、酸化进行改性,提高溶解性,在医疗上可用作外科手术线,人造皮肤等。将纤维素的羟基与壳聚糖的酰胺基反应,可制成片材和无纺布。利用纤维素制可降解材料,有用再生纤维素制成的纤维素薄膜和纤维,也有用化学改性纤维素制成纤维素醋酸酯、醋酸丁酸纤维素等,这样的纤维素酯在一定的条件下可生物降解^[2]。高含量的直链淀粉可加工成可降解塑料或高强度薄膜,粒状淀粉可用作填料;高淀粉含量的混合物(40%~60%的淀粉)通过热处理、预凝胶作用和化学改性的方法,使淀粉均匀地分散在聚合物中,改善聚合物的降解性能,并从协调亲水性和抗水性,提高热塑性两方面使淀粉易加工,从而开辟淀粉使用的新领域。

1.4 填充方法

将可生物降解的材料与普通材料进行掺混填充。主要是淀粉填充一些不可降解的聚合物如聚乙烯、聚苯乙烯等。但以天然淀粉为填充剂或以天然淀粉及其衍生物为主要组分的塑料获得较多应用后,人们发现,原来不能降解的聚合物仍然难以降解。因此,这样的高分子共混物并不是生物降解高分子,而是生物崩解高分子。这样,不仅没有解决高分子的生物降解问题,还对废弃物的处理造成了更大的混乱和麻烦^[8]。所以,美国、日本等已经放弃以简单共混方式(也就是把不可生物降解材料和可生物降解材料共混)来产生生物降解材料的方法,而把研究重点放在淀粉和其他可完全降解材料的混合方面,如淀粉基聚乙烯醇降解材料,或是淀粉加其他可降解材料共混物已成为一大热点。目前世界上单一型生物降解聚合物的主要种类之一——淀粉基材料,就有将淀粉和塑化、PVA 混合、

60%淀粉 /40% PV A 铝箔,或是将 40% PV A 和 60% 淀粉制成 Mater-Bi 等可降解材料;而谷物淀粉 聚己内酯 超细二氧化钛制成的材料断裂强度达 19Mpa,断裂伸长 620%^[9]。

2 可生物降解材料在纺织纤维上的应用

在全球范围内,可生物降解材料的发展和应用正呈方兴未艾之势,在纺织行业,采用可降解纤维,走对环境无污染的“绿色纺织”之路,也将是必然趋势。目前,把重点放在开发可生物降解聚合物的公司有: BASF Bayer Dow Chemical Dupont 等^[10]。近年来,在开发和利用可生物降解纤维方面,也取得了很大的进展

2.1 纤维素纤维

可生物降解的纤维素纤维有棉粘纤维、醋酸纤维素纤维和 Lyocell 纤维。日本 Asahikasei 公司用湿纺粘结法生产出可生物降解的长纤维非织造布,原料为棉籽绒^[5]。东丽单丝报道研制成了可生物降解的纤维素醋酸酯纤维,这种纤维的组成物是 55%~70% 纤维素醋酸酯和 30%~45% 的可生物降解聚酯——多元醇。将此组成物熔纺得到的成品纤维在土壤中有良好的可降解性^[11]。英国的 Courtaulds 公司、奥地利的 Lenzing 公司、德国的 Akzo 公司生产的纤维素纤维 Lyocell 生产过程无污染,有良好的生物降解性和吸湿性、柔软性、穿着舒适

2.2 甲壳素类纤维

用对甲苯磺酸的异丙醇溶液处理甲壳质,使其溶于含有少量 LiCl 的二甲基乙酰胺 (DMAC) 中,所得溶液可挤压入凝固浴 (水或甲醇溶液) 形成纤维。选择最佳纺丝条件,通过常规的湿纺工艺或干湿纺纺丝工艺,可得到具有较高强度和伸长率的甲壳质纤维。甲壳质经湿纺制成的纤维所制非织造敷料是优良的伤口包覆材料^[12]。由甲壳质类多糖以醋酸作纺丝液,再经湿法纺丝而成的纺粘型非织造布可用作人造皮肤^[13]。

2.3 聚酯纤维

可生物降解的聚酯纤维目前主要开发了聚 (U 羟基丁酸酯) (PHB)、聚丁二酸酯类和聚乳酸^[14]。

日本最近报道了可生物降解的聚酯单丝钓鱼线。制造方法是将含有脂肪族聚酯的聚合体熔融纺丝,固化后拉伸,得到纤维单丝强度 $\geq 4.41\text{cN/dtex}$, 结节强度 $\geq 3.53\text{cN/dtex}$ 。也可将己二酸 /1,4-丁二醇 /丁二醇的共聚体进行熔融纺丝,纤维在 20℃ 的水中冷却,第一次在 70℃ 水中拉伸 4.5 倍,再拉伸至总拉伸倍数为 10, 80℃ 下进行松弛热处理,单丝表面双折射为 45.8×10^{-3} , 总折射 56×10^{-3} , 热强度 5.29cN/dtex , 结节强度 4.41cN/dtex , 在混合肥料中 4 日至 4 周有良好的生物降解能力^[15]。

聚酯纤维在复合纤维和非织造布领域也有一定的进展。用特殊的多孔喷丝板将聚丁烯二酸和丁烯二酸 /乙烯二酸的共聚物纺丝冷却,以 4200m/min 卷绕得到分层纤维,铺网,用压花滚筒和光滑滚筒压制 (95℃),制成的非织造布具有叠层结构,一层为高熔点可生物降解脂肪族聚酯,另一层为结构相近,但熔点较低的聚酯^[16]。

2.4 聚乳酸纤维

钟纺公司制成了可生物降解的乳酸双组分纤维。皮层组分主要是乳酸聚合物和含 $\leq 3\%$ 的乳酸单体和 /或低聚体,芯层组分主要是乳酸聚合物和含 $\geq 3\%$ 的乳酸单体和 (或) 乳酸低聚体,芯层组分主要是乳酸聚合物和含 $\geq 3\%$ 的乳酸单体和 (或) 乳酸低聚体,该纤维芯层中的乳酸单体或乳酸低聚

体会连续渗透排列的纤维表面,使纤维具有抗菌特性^[17]。

岛津公司和钟纺公司合作开发了一种基于聚-L-乳酸 (PLLA)的可生物降解聚合物。这种聚合物与聚酯和尼龙 6相比, PLLA长丝更柔顺、更轻、折光指数小。针对 PLLA降解速度较其它聚合物慢的缺点,可通过对亲水性组分的改性或控制结晶度,以加速其降解^[18]。

2.5 聚酰胺纤维

德国 Bayer AG公司研制开发出完全可被生物降解的聚酰胺酯 (Polyester Amide)纤维材料 BAK,该材料能满足德国标准 DIN 54900塑性材料可混性要求。BAK是由合成原料生产的半结晶态热塑性物质,适合热成型加工和用作涂层材料,也能生产短纤维和长丝。由于 BAK分解过程只有在与腐植质接触后才开始,所以特别适合制造园艺用网袋和包装材料^[19]。

2.6 淀粉纤维

它的制备可以追溯到本世纪 70年代,美国 Champion International公司和内布拉斯加州的农业与经济发展部分别报道了如何通过湿法和熔融法制备淀粉纤维,制得的纤维虽然性能不是最好,但这毕竟说明了淀粉可以成纤^[20]。近来,在日本,人们开始研究如何制得有较好应用性能的淀粉纤维。铃木贵、矶贝明和尾锅史彦等在淀粉浆中加入各种添加剂,并将未经处理和膨润后的淀粉制得的淀粉纤维进行比较发现:用膨润后的淀粉和添加剂的混合物制得的淀粉纤维添加到纸张中,可大大提高纸张的耐折性、抗张强度^[21]。同时,使用了淀粉纤维后,造纸时使用的各种添加剂得以较好地保留在纸张内,使最终造纸废液中悬浮物和溶解的固体含量降低,减少造纸过程对环境的污染。

含淀粉的纤维还在非织造布方面取得了一定进展。由 30% ~ 70% 淀粉型高分子,30% ~ 70% 部分皂化的醋酸乙烯酯单元,不含官能团的不饱和单体和 或脂肪族聚酯 (如聚 X-己内酯,乳酸,聚二酴醇等)组成的共聚物,再加入 0% ~ 5% 的降解催化剂和 0% ~ 5% 的增塑剂组成的混合物经熔纺制成。由 60% (含水 10%)的谷物淀粉和 40% 的乙烯 醋酸乙烯酯 (皂化度 92%)共聚物组成的混合物经熔纺、上油、拉伸、卷曲、切断,制成铺网,130℃压花得到非织造布。这种布埋入土中半衰期为 2个月^[22]。

改性后的淀粉纤维在无纺布工业上还可用作粘合剂,它能够很好地粘合聚酯纤维、尼龙、聚烯烃纤维和人造丝等合成纤维,还能粘合玻璃纤维、陶瓷纤维、石棉等无机纤维^[23]。

最近,日本有报道用丙烯腈接枝淀粉共聚物进行纺丝,得到了强度较高的纤维 (1.59cN / dtex),该纤维手感柔软,并有衣料质感,有望成为服用纤维^[24]。

除了直接将变性后的淀粉纺制成纤维外,还可利用酶等加工工艺将淀粉转化为聚乳酸,再制成纤维。这种方法得到的纤维性能优良。如钟纺公司由玉米淀粉加工成乳酸,再制成纤维,其商品名为“ Lactron”。钟纺公司受到合纤纺丝技术的启发,采用新的纺丝技术,使 Lactron的拉伸强度可与聚酯纤维相媲美。目前,钟纺公司准备推出 Lactron 棉混合制成的衬衫料, Lactron 毛混纺的西服料等, Lactron的性能相当优越。

表 1 Lactron与聚酯纤维的性能比较^[25]

	Lactron纤维		聚酯纤维
	复丝	单丝	
熔点 /℃	175	175	265
拉伸强度, cN /dtex	4.9~ 5.88	4.9~ 5.39	4.9~ 5.39
延伸度%	30~ 40	25~ 35	30~ 40
杨氏模量 /kg° mm ⁻²	400~ 600	400~ 600	1100~ 1300
结晶度 %	> 70	> 70	50~ 60

由此可见,以变性淀粉为原料或是将淀粉转化为其他物质,制得的纤维,可服用、可生产无纺布、也可用于造纸,其应用前景都是比较广阔的。

由于可降解纤维材料发展迅速,除了上述的几种纤维外,还涌现了可生物降解的聚己内酯纤维、聚乙烯醇纤维、聚乙烯纤维等,不再一一细述了。

3 结束语

在可生物降解纤维材料中,改性天然高分子材料和人工合成高分子材料都占据一席之地。相对而言,纤维素、淀粉、甲壳质等多糖在自然界广泛存在,尤其是淀粉,它具备如下优势:广泛分布于自然界;属可再生、可生物降解资源;容易从食物中获得,价格较低;也容易用化学、物理和生物方法进行加工。淀粉的变性方法很多,制成的淀粉衍生物具有各种性能,在食品、纺织、造纸、塑料、化工、医用材料等领域获得的应用令人瞩目。近年来,对淀粉纤维的研制开发不断深入,已取得一定的进展。当前,如何综合运用物理或化学的方法,围绕成纤的要求,提高淀粉的热塑性、抗水性,改善淀粉的可加工性和使用性能,从而充分发挥淀粉和淀粉纤维的优势,是个前景较广、潜力较大的课题。

在人工合成高分子中,较为引人注目的是脂肪族聚酯类高分子,由于可溶、可熔,可直接制成可生物降解制品,已获得了较为广泛的应用,这类材料可通过改性进一步提高性能,也可通过共聚的方法,对难降解的芳族聚酯改性,但相对天然高分子材料而言,成本较高。另外,通过转基因植物合成的可降解材料应给予足够的重视,这种方法可能代表了可生物降解材料未来的发展方向。

参考文献:

- [1] 王晓东,于九皋.中国塑料,1999,13(3): 63.
- [2] Amass W, Amass A, Tighe B. Polymer International, 1998, 47(2): 89.
- [3] 胡家伦.降解塑料研究和应用研究.上海:上海市科学技术委员会,1995,35.
- [4] Timmins M R, Lenz R W. Trends in Polymer Science, 1994, 2(1): 15.
- [5] 柴雅凌,孙宇清.产业用纺织品,1997,15(3): 4.
- [6] 田忆凯,侯丽英,俞晓东,唐永林.上海化工,1999,24(8): 27.
- [7] Gonsalves K E, Mungara P M. Trends in Polymer Science, 1996, 4(1): 25.
- [8] 张钦,赵裕蓉.化工新型材料,1999,27(6): 3.
- [9] 田忆凯,侯丽英,俞晓东,唐永林.上海化工,1999,24(6): 28.
- [10] Schut J H. Plastic World, 1996, 54(2): 29.
- [11] 王子制纸,日本专利: J9-78339, 1997-03-25.
- [12] 赵敏.产业用纺织品,1998,6: 8.
- [13] 张富丽,朱建军.产业用纺织品,1998,11: 25.
- [14] 俞昊.合成纤维,1999,2: 33.
- [15] 东丽单丝.日本专利: J9-74961, 1997-03-25.
- [16] 尤尼吉卡.日本专利: J9-279446, 1997-10-28.
- [17] 钟纺.日本专利: J8-325848, 1996-11-10.
- [18] 翟羽伸.石油化工,1991,20(2): 130.
- [19] 许元巨,译.产业用纺织品,1998,12: 7.
- [20] Eagles D, Lesnoy D, Barlow S. Textile Res J, 1996, 66(4): 277.
- [21] 铃木贵,矶贝明,尾锅史彦.纤维学会志,1997,53(10): 438.
- [22] 奎素: WO, 96-25538, 1996-08-22.

(下转第 73 页)

[25] 尹玉岭,郑淑贞,姚树人.高分子学报,1988,(1): 5.

[26] 彭伟江. PS/P(EA- nBA)乳胶 IPN s 的阻尼及转变行为的研究.天津: 天津轻工业学院,1994.

[27] 李树材,李允明,杨敏.高分子材料科学与工程,1991,(2): 78.

[28] 张明珠,李树材,卢秀萍,等.涂料工业,1999,(3): 1.

[29] 冯克鲁,王纬春.合成化学,1994,2(3): 193.

[30] 管蓉,艾照全,李建宗,等.高分子材料科学与工程,1997,13(3): 123.

[31] Morgan LW, Johnson S C, Son. J Appl Polym Sci,1982,27 2033.

[32] Lee D I, Ishikawa T. J Polym Sci Polym Chem,1983,21 147.

[33] Muroi S, Hashimoto H, Hoshi K. J Polym Sci Polym Chem,1984,22 1365.

[34] 黄鹤,李建宗,程时远.聚合物乳液通讯,1994,(1): 5.

[35] Wang Jingyuan, Liu Ruiying, Li Weihua, et al. J Int Polym,1996,39 101.

[36] Li Shucai, Peng Weijiang. Intern J Polym Mater,1995,29 34.

[37] 于杰,战凤昌.涂料工业,1994,4 1.

Latex Interpenetrating Polymer Networks in Damping

ZEN G Wei, LI Shu-Cai

(Department of Chemical Engineering, Tianjin Institute of Light Industry, Tianjin 300222, China)

Abstract LIPN s have potential practical value for noise and vibration damping. This paper described the damping principle of LIPN. The effects of miscibility and interaction among components, synthesis method and other important variables on damping properties were reviewed and discussed, which should be valuable to design polymeric damping materials.

Key words IPN; Latex; Damping

(上接第 52 页)

[23] Hart J R, Guergens S G, McCormack W E. US, 4340442, 1982.

[24] 东レ株式会社. 日本专利: JP 08-74129. 1996-03-19.

[24] 谷山阳一.纤维科学,1998,40(1): 34.

Biodegradable Fiber Material

ZHU Ying-xian, CHEN Da-jun, LI Yao-jun

(State Key Lab of Fiber Material Modification, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract In this paper, the synthetic technologies of biodegradable materials and the application of these technologies to make biodegradable fibers were discussed. Several biodegradable fibers, such as modified natural fibers, polyester fibers and polyamide fiber, were introduced. Among these fibers, it was pointed out that starch fibers had a promising future due to the low cost and easy accessibility of starch.

Key words Biodegradable; Natural occurring polymer; Fiber materials