

## 聚乳酸熔喷法非织造材料的应用及改性研究进展

孙焕惟<sup>1</sup>, 张恒<sup>1</sup>, 甄琪<sup>2</sup>, 宋卫民<sup>3</sup>, 朱斐超<sup>4</sup>, 张一风<sup>1</sup>

(1. 中原工学院 纺织学院, 河南 郑州 451191; 2. 中原工学院 服装学院, 河南 郑州 451191; 3. 苏州多瑞新材料科技有限公司, 江苏 苏州 215600; 4. 浙江理工大学 纺织科学与工程学院(国际丝绸学院), 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 为促进聚乳酸熔喷法非织造材料在医疗卫生、过滤分离和环境保护等领域的功能性应用,进而缓解传统石油基熔喷法非织造材料所带来的资源短缺与环境污染问题,文中对聚乳酸熔喷法非织造材料的成型、应用及改性研究进行了梳理,分析了聚乳酸熔喷法非织造材料的改性方法,并总结了聚乳酸熔喷法非织造材料的增韧改性、增塑改性、耐热改性及其他功能性改性。最后指出增强聚乳酸熔喷法非织造材料的功能性是其应用推广的必要前提,通过对聚乳酸熔喷法非织造材料的改性研究分析,为后续聚乳酸熔喷法非织造材料的研究与发展提供理论支持。

**关键词:** 熔喷非织造材料; 纳微米纤维; 聚乳酸; 改性

中图分类号: TS176

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)05-0146-08

聚乳酸(PLA)熔喷法非织造材料是以PLA为主要原料通过熔喷法非织造成型技术所制备的一种纳微米纤维材料。这种材料不仅具有传统熔喷非织造材料比表面积大、孔隙致密和质地柔软的优势,同时还具有PLA的生物相容性好和生物可降解特性,很大程度上缓解了传统熔喷非织造材料所带来的环境污染、资源短缺和可持续发展问题。因此,PLA熔喷法非织造材料在医疗卫生、过滤分离和环境保护(吸油材料和保暖材料)等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。但是,单一原料的PLA熔喷法非织造材料存在强力低、脆性大和耐热性差的不足<sup>[2]</sup>。随着人们对PLA熔喷法非织造材料的研究不断深入以及功能性非织造材料的不断兴起,单一PLA原料的熔喷法非织造材料已经很难满足对产品的性能需求。综上原因,PLA熔喷法非织造材料的功能性增强是其进一步应用推广的必要前提。

本文介绍了PLA熔喷法非织造材料的成型方法和应用领域,从共聚改性、共混改性和后整理改性入手,重点分析了PLA熔喷法非织造材料的增韧改性、增塑改性、耐热改性及相关功能改性(亲水改性、抗菌改性和驻极改性),为PLA熔喷法非织造材

料的改性研究和推广应用提供理论参考。

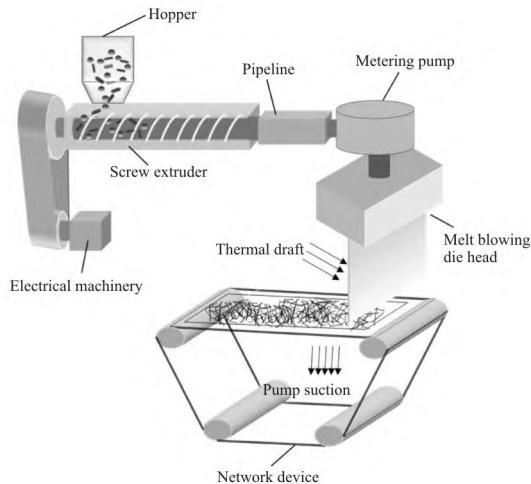


Fig.1 Schematic diagram of PLA melt blown process

### 1 PLA 熔喷法非织造材料的成型

典型的PLA熔喷工艺如Fig.1所示。将干燥的PLA颗粒喂入至螺杆挤出机经高温熔融成熔体;然后,聚合物熔体经计量泵从模头喷丝孔定量挤出形成熔体细流;熔体细流在高速热气流的充分牵伸下,迅速冷却成纤,并均匀被收集在成网帘上形成

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0100

收稿日期:2021-10-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52003306);国家生物医用材料生产应用示范平台资助项目(TC190H3ZV/1);先进纺织装备技术省部共建协同创新中心资助项目(2022-CYY-FZZ-001);中原工学院自主创新应用研究项目(K2020YY002)

通信作者:张恒,主要从事功能性非织造材料的开发及应用研究,E-mail: m-esp@163.com

PLA 熔喷法非织造材料。

PLA 作为一种热塑性高分子材料,其物化性能与 PP 相近<sup>[3]</sup>,熔点为 175 ℃左右,因此可以参考聚丙烯(PP)熔喷法非织造成型工艺。但由于 PLA 自身的特性,熔喷加工过程还需注意以下问题:(1)PLA 具有一定的回潮率,熔融挤出过程中易水解炭化,因此熔喷成型前 PLA 切片必须进行严格的干燥处理;(2)PP 与 PLA 均为假塑性流体,但 PLA 挤出胀大倍数更大,熔体应力释放明显,因此熔喷成型过程中计量泵挤出量应小于 PP 熔喷成型的计量泵挤出量,热风温度和热风压力应调高或使用孔径较小的喷丝板纺丝以获得超细纤维结构的 PLA 熔喷非织造材料;(3)PLA 的熔融加工温度一般为 180~230 ℃,温度过高会导致 PLA 的降解。此外,其他工艺参数,如接收距离、夹缝宽度等也需要做出相应调整。

## 2 PLA 熔喷法非织造材料的应用

PLA 的自身特性及熔喷非织造材料的纳微米结构赋予了 PLA 熔喷法非织造材料优异的使用特性。PLA 熔喷法非织造材料的生物可降解特性使其在自然状态下可降解为二氧化碳和水,对环境无污染。所用原料既可以从石油中提炼,也可从玉米、小麦等农作物中提取,极大地缓解了能源枯竭的危机;熔喷非织造加工工艺可生产出纤维直径在纳微米级的超细纤维,该结构使得材料在过滤、抗菌和吸附等领域的应用具有明显优势。同时 PLA 作为一种生物质材料,具有良好的生物相容性,对人体无过敏反应,且具有一定的抗菌性能,在医疗卫生领域有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。因此,PLA 熔喷非织造材料受到众多学者的广泛关注与研究。Tab.1 列举了国内外 PLA 熔喷非织造材料的主要研究进

**Tab.1 Review on PLA melt blown nonwovens at home and abroad**

Time	Research direction	Application field
2005~2006	Filtration performance research	Filter materials <sup>[5]</sup>
2007~2009	Melt blowing/electrospinning composite nonwovens	Filter materials <sup>[6]</sup>
2012~2017	Electret modification, heat resistance, filterability research	Filter materials <sup>[7]</sup>
2012~2019	Plasticization modification and performance research	[8]
2013~2015	Antibacterial and conductive modification research	Filter materials <sup>[9]</sup>
2014~2016	Application of PLA melt blowing nonwoven	Filtration, oil absorbing materials <sup>[4, 10]</sup>
2014~2019	Applications in the field of bioengineering	Biological engineering <sup>[11]</sup>
2014~2020	Toughening modification and filtration performance	Filter materials <sup>[12, 13]</sup>
2015	Properties of PLA melt blowing nonwovens	[14]
2016~2020	Modification of electret for filtration	Filter materials <sup>[15]</sup>
2016~2018	Modification of electret for filtration	Filter materials <sup>[16, 17]</sup>
2021	Biomedical materials that are conducive to tissue regeneration	Medical materials <sup>[18]</sup>
2013~2021	Crystallization performance and filtration performance	[19]

展及应用领域。

### 2.1 PLA 熔喷法非织造材料的应用领域

Fig.2 为 PLA 熔喷法非织造材料的绿色循环功能应用示意图。PLA 熔喷法非织造材料作为一种具有高附加值的环境友好型材料,通过对其进行增韧、增塑、亲水和抗菌等功能性改性可以实现其在医疗卫生、过滤分离和环境保护(吸油材料、保暖材料)等领域的广泛应用。

**2.1.1 医疗卫生领域:**PLA 熔喷法非织造材料具有良好的生物相容性,对人体无毒无害、无过敏反应,

并具有一定的抗菌性能,在医疗卫生领域拥有广阔的应用前景。专利 112726025A<sup>[20]</sup>以 PLA 和聚己内酯为主要原料,通过添加改性电气石、成核剂和增韧剂等制备了具有良好韧性和过滤性能的口罩用可降解熔喷非织造材料。其过滤效率可达 95.4%,拉伸强度达 0.6 MPa。专利 CN105079883A<sup>[21]</sup>制备了一种用于牙周组织的可载药多级纳米纤维复合材料,所用原料为 PLA 和壳聚糖(CS),首先通过熔喷工艺制备了 PLA 支架材料,再采用静电纺丝法将 CS 喷涂到 PLA 熔喷非织造材料上,形成多级纳米

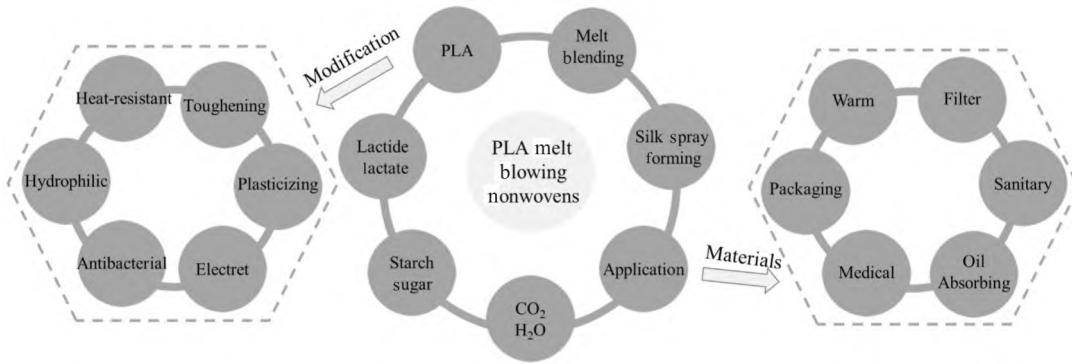


Fig.2 Schematic diagram of green recycling process for PLA melt-blown nonwovens

纤维复合材料。所制备材料可以很好地满足诱导牙周组织的生长要求。

**2.1.2 过滤材料:**PLA 熔喷法织造材料兼具 PLA 自身的优势及熔喷工艺的特点,在空气过滤等领域具备广阔的应用前景。专利 112779671A<sup>[22]</sup>制备了一种 PLA 和甲壳素复合熔喷过滤非织造材料,可有效净化电中性的空气颗粒污染物,以及带负电荷的颗粒污染物,一般污染环境过滤效率可达 91%,负离子污染环境过滤效率可达 85%。专利 207904487U<sup>[23]</sup>将磁性四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )与 PLA 熔融共混来提高 PLA 熔喷非织造材料的过滤效率。研究发现,当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量分数为 3% 时,对  $(0.26 \pm 0.04) \mu\text{m}$  气凝胶的过滤效率大于 65%。

**2.1.3 吸油材料:**PLA 本身具有良好的拒水亲油特性,因此 PLA 熔喷法非织造材料兼顾了原料可再生、生物可降解和熔喷非织造材料的纤维直径细、结构蓬松多孔、产品定量轻等优良特性。PLA 熔喷非织造吸油材料不仅在吸油速率、油水选择性和保油率等方面均达到较高水平,同时还解决了吸油材料后处理对环境的污染问题,具有重大的现实意义。专利 112709009A<sup>[24]</sup>发明了一种高吸油 PLA 熔喷非织造材料的制备方法,通过添加成孔剂对 PLA 进行处理,提高了 PLA 熔喷非织造材料的吸油效率和保油率,吸油倍率最高达到 25.81、保油率为 83.82%。专利 112680880A<sup>[25]</sup>以 PLA、吸油树脂和膨胀石墨等为原料发明了一种熔喷吸油擦拭布,PLA 取代 PP 实现了可再生、可生物降解特性,膨胀石墨进一步增加了吸油擦拭布的吸油性能,最大吸油量可达到 4.89 g。

**2.1.4 保暖材料:**熔喷非织造材料应用于保暖材料其优势在于质量轻、保暖性好,应用于服装保暖絮片,可以很好地满足保暖需求。而 PLA 纤维弹性较

好,作为填充材料,可以提高絮片的蓬松度,进而提高保暖性,同时具有可生物降解特性。因此 PLA 絮片逐渐受到人们的关注。专利 111850822A<sup>[26]</sup>以 PLA、聚酰亚胺和芳砜纶为原料制备的鹅绒结构熔喷非织造材料应用于保暖隔音,具有很好的保暖效果和隔音性能。

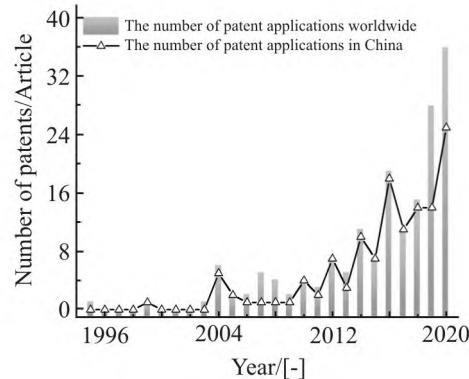


Fig.3 Global and China patent application trends for PLA melt-blown nonwovens

## 2.2 PLA 熔喷法非织造材料专利分析

Fig.3 示出了自 1995 年以来 PLA 熔喷法非织造材料全球与国内的专利申请情况,其中全球专利数量为 170 篇,国内专利申请数量 127 篇。PLA 熔喷非织造专利申请从 1995 年开始萌芽,至 2003 年属于缓慢发展阶段,专利申请量均少于 10 篇。随着近些年可持续发展战略的提出以及生物可降解材料的兴起,PLA 熔喷非织造材料逐渐受到人们关注,国内外 PLA 熔喷非织造材料专利申请量呈逐年上升趋势。

对于国内 PLA 熔喷非织造材料的发展,主要于 2009 年以后呈逐渐增长趋势。其中应用于过滤和医疗卫生领域的相关专利居多,高达 81 篇,主要集中于提高 PLA 熔喷非织造材料的过滤效率、过滤精度和赋予其功能性特性(抗菌)的研究<sup>[27]</sup>。其次是

应用于油水分离等吸油材料,以及对 PLA 熔喷非织造材料强度低和韧性差的增韧、增塑改性研究及功能性改性<sup>[28]</sup>。

### 3 PLA 熔喷法非织造材料的改性

#### 3.1 共聚改性

共聚改性是通过向 PLA 主链引入其他分子链,从而改变 PLA 的分子结构来实现改性,常见的 PLA 共聚改性包括增韧改性和亲水改性。

Slivniak 等<sup>[29]</sup>以蓖麻油和乳酸为单体,进行共聚增韧改性。研究发现,蓖麻油链段可以降低分子间的相互作用力,从而改善了 PLA 材料的柔韧性。Qi 等<sup>[30]</sup>以氯仿为溶剂、过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,对 PLA 进行共聚接枝。结果表明,当 SEBS/PLA/BPO 质量比为 10: 4: 1 时,其增韧效果较好。Bhardwaj 等<sup>[31]</sup>以聚酐(PA)为交联剂,通过共聚改性,将超支化聚合物(HBP)交联到 PLA 分子链上,对 PLA 进行增韧改性。结果表明,HBP 与 PA 的原位交联有助于改善 PLA 与 HBP 的生物相容性,且增韧效果显著。Castillejos 等<sup>[32]</sup>采用聚丙二醇缩水甘油醚(PPGDGE)与 PLA 进行开环聚合,以改善其亲水性能。结果表明,与纯 PLA 相比,所得共聚物的接触角明显降低,亲水效果显著。综上可知,从分子结构上对 PLA 进行共聚改性,具有直接、彻底和针对性优势,但其制备成本也较高。涂克华等<sup>[33]</sup>通过接枝共聚改性研究了淀粉-聚醋酸乙烯酯和淀粉-PLA 接枝共聚物对淀粉/PLA 共混体系相容性的影响。结果表明,2 种接枝共聚物均可有效增加淀粉-PLA 的相容性,进而提高共混体系的耐水性和力学性能。

共聚改性主要是对 PLA 本身分子结构的改性,具有直接、彻底和有针对性的优势,但其制备成本相对较高。

#### 3.2 共混改性

3.2.1 增韧共混改性:增韧改性是 PLA 熔喷非织造材料改性的必要条件,而共混增韧因其方法简单,操作简便而最为常用。曾庆韬等<sup>[34]</sup>将环氧乙烯-醋酸乙烯酯弹性体(EVM-GMA)与 PLA 共混以提高 PLA 的韧性。实验结果表明:弹性材料的引入可以很好地改善 PLA 材料的脆性。杨柳等<sup>[35]</sup>通过机械共混制备了 PLA/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)/聚乙二酸/TiO<sub>2</sub>复合材料。通过对复合材料的力学性能分析可知,PBAT 和 TiO<sub>2</sub>的加入能够起到很好的增

韧作用。Zhu 等<sup>[12]</sup>以 PLA 和生物基材料尼龙 11(PA11)为原料,采用熔融共混制备了 PLA/PA11 复合熔喷非织造材料。实验结果表明,PA11 含量为 15%时,熔喷非织造材料力学性能最好,拉伸断裂强度提高了 32.5%、断裂伸长率提高了 242.5%。Zhu 等<sup>[13]</sup>又将甲基丙烯酸缩水甘油酯-苯乙烯(GMA-co-St)的自由基熔融接枝到 PLA,形成 PLA/PA11/PLA-g-(St-co-GMA)熔融共混物,并进行熔喷成型。结果表明,PLA/PA11/PLA-g-(St-co-GMA)熔喷非织造材料的纤维直径和孔径略有增加,但其所得材料均表现出高透气性和低过滤阻力,并且增韧效果明显。

3.2.2 增塑共混改性:增塑改性通过增塑剂分子与 PLA 大分子链段进行基团耦合,缓解了大分子间的极性作用,从而提高了 PLA 的柔韧性和抗冲击性。Wang 等<sup>[36]</sup>以聚丙交酯二元醇(PLA-diol)为增塑剂,添加反应性增溶剂(ADR),通过原位反应法制备了 PLA/PLA-diol/ADR 聚合物。结果表明,PLA-diol 的引入可以改善 PLA 的延展性,产生了明显的增塑效果;ADR 也可以有效改善共混物的强度和韧性。吴盾等<sup>[37]</sup>通过共混方法探究了聚乙二醇(PEG)对 PLA 增塑效果的影响。结果表明,PEG 可有效增塑 PLA 且相对分子质量较低的 PEG 对 PLA 的增塑效果好。Huang 等<sup>[17]</sup>以环氧大豆油(ESO)和 PEG 为增塑剂,通过添加无机纳米 SiO<sub>2</sub>或一种商用有机助剂(O-electret)作为驻极体改性剂对 PLA 熔喷非织造材料进行复合改性。结果表明,增塑剂的引入显著提高了非织造材料的拉伸强度和塑性,拉伸强度提高了约 3 倍、断裂伸长率提高了约 50%,且驻极改性能够使熔喷非织造布过滤效率提高至 86%以上。

3.2.3 耐热共混改性:PLA 的耐热共混改性原理是通过向 PLA 基体中引入具有刚性和极性基团的聚合物,促进聚合物链间的相互作用,提高 PLA 的结晶性能,进而提高耐热性能。Xu 等<sup>[38]</sup>将乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯/甲基丙烯酸丁酯三元共聚物(GEBMA)和滑石粉(Talc)按不同比例与 PLA 熔融共混。实验结果表明:Talc 起到异相成核的作用,促使 PLA 的结晶速率加快,结晶尺寸减小,进而提高了其耐热性能。Zhang 等<sup>[39]</sup>将 PLA 与聚碳酸酯(PC)熔融共混,探究了 PC 含量对 PLA/PC 合金热变形温度的影响规律。实验表明,随 PC 含量增加,其热变形温度逐渐提高,当 PC 含量增至 50%时,热变形温度达到 138 °C。

**3.2.4 其他功能改性:**通过共混方法,将 PLA 与其他功能性聚合物进行共混改性,赋予 PLA 材料功能性特点,如抗菌、亲水、驻极改性等,实现对 PLA 材料功能性应用。Latwinska 等<sup>[40]</sup>以石蜡为增塑剂,CuO·SiO<sub>2</sub>为抗菌改性剂,制备 PP/PLA/石蜡/CuO·SiO<sub>2</sub>复合熔喷非织造材料。通过对对其进行抗菌性能分析,结果表明,添加 0.5% 的活性 CuO·SiO<sub>2</sub>时,该复合材料具有很强的抗菌活性和对酵母的轻微活性。Han 等<sup>[7]</sup>探究了不同含量驻极体对熔喷用 PLA 材料热性能及可纺性的影响,结果表明,添加少量驻极体有利于 PLA 的结晶,驻极体含量为 5% 时,PLA 复合材料具有较好的可纺性。蔡诚等<sup>[16]</sup>以纳米 SiO<sub>2</sub>为驻极体,经表面改性与 PLA 熔融共混制备纳米 SiO<sub>2</sub>/PLA 熔喷非织造复合材料。结果表明,引入纳米 SiO<sub>2</sub>驻极体可以提高 PLA 熔喷非织造材料的成核结晶;经纳米 SiO<sub>2</sub>驻极改性后,PLA 复合熔喷非织造材料的过滤效率可达 99% 以上。

共混改性可以较方便、快捷地对 PLA 熔喷非织造材料进行改性处理,通过原料的熔融共混,所形成的熔喷非织造材料性能均匀且改性效果明显。共混改性不仅可以进行单一的改性处理,也可同时进行如增韧、驻极处理和抗菌等处理,实现对 PLA 熔喷非织造材料的多重改性。

### 3.3 后整理改性

后整理是非织造材料成型与应用前十分重要的环节,其方法是将非织造材料与各种整理剂、涂层剂或其它功能性助剂,通过物理或化学方法使其牢固结合,从而改变材料的性能、外形、物理形态等。通过对 PLA 熔喷非织造材料的后整理,赋予其所需特性,可以丰富其综合性能,更好的应用于各个领域。史韩萍等<sup>[41]</sup>用脂肪酶对 PLA 非织造材料进行后整理,探究了不同工艺参数对 PLA 非织造材料的亲水改性效果。通过电镜观察及水接触角、吸湿高度等研究得出,PLA 非织造材料被脂肪酶处理后,纤维表面粗糙,水接触角明显下降、吸湿高度显著提高。Kudzin 等<sup>[42]</sup>以磷霉素作为涂层改性剂,涂敷于 PLA 熔喷非织造材料表面进行抗菌改性。结果表明,磷霉素含量极低(0.005%)的情况下同样可以展现出良好的抗菌性能,为 PLA 熔喷非织造材料应用于生物医学领域提供了可行性。彭鹏等<sup>[43]</sup>采用熔喷法制备了具有抗菌效果的 PLA 非织造材料,并对比了纯 PLA 熔喷非织造材料与通过抗菌整理过后的熔喷非织造材料的抗菌性能。结果表明,2 种

试样均显示出良好的抑菌效果,经过抗菌剂处理后的非织造材料抗菌性能更加优异,可很好地应用于伤口敷料等医疗领域。Ren 等<sup>[44]</sup>采用 DBD 等离子体对 PLA 表面进行壳聚糖分子接枝处理,提高 PLA 材料的抗菌性能。结果表明,等离子体预处理可改善 PLA 非织造材料表面对壳聚糖的接枝率,抑菌率测试表明,等离子体处理、壳聚糖整理可以显著提高 PLA 非织造材料抗菌性能。

退火改性是将 PLA 置于玻璃化转变温度( $T_g$ )以上、熔点以下的温度进行改性处理,可以消除 PLA 自身的内应力和缺陷,促进结晶,进而提高 PLA 的耐热性和韧性,是一种有效的后整理改性手段。贾仕奎等<sup>[45]</sup>以石墨烯纳米片(GNPs)和 PEG 为改性剂,通过熔融共混制备了 PLA/GNPs/PEG 复合材料,并在 120 °C 进行退火处理。结果表明,随着退火时间的延长,纯 PLA 结晶逐渐完善,而 GNPs/PEG 的添加有利于缩短退火时间,当退火时间为 30 min 时,PLA/GNPs/PEG 复合材料结晶效果最好。Deng 等<sup>[46]</sup>将 PLA/EGMA(80:20)进行退火改性处理(70 °C, 80 °C),冲击强度得到了明显提高,最高可达 98 kJ/m<sup>2</sup>,为纯 PLA 的 52 倍。当退火时间不超过 8 h 时,样品的断裂伸长率仍保持在 120% 以上。

## 4 结语

PLA 熔喷非织造材料作为一种可降解的环保绿色生态型超细纤维材料,能满足人们追求绿色、自然、环保的理念。因此,PLA 熔喷非织造在医疗卫生、过滤分离和环境保护(吸油材料、保暖材料)等领域具有广泛的应用前景,是目前超细纤维领域的研究热点和新产品开发的突破点。

目前,针对 PLA 熔喷非织造材料的改性研究仍处于起步阶段,而对于 PLA 的改性研究较为充分,这也为后续 PLA 熔喷非织造材料的改性研究提供了良好的理论基础。本文对 PLA 熔喷非织造材料的共聚改性、共混改性和后整理改性进行了梳理,重点分析了 PLA 熔喷法非织造材料的增韧改性、增塑改性、耐热改性及相关功能改性(亲水改性、抗菌改性和驻极改性),为后续 PLA 熔喷法非织造材料的改性研究和推广应用提供了理论参考。

## 参考文献:

- [1] 刘海,张伟,李素英.聚乳酸熔喷非织造材料研究现状及展望[J].上海纺织科技,2016,44(2): 5-7.

- Liu H, Zhang W, Li S Y. Research status and prospect of PLA melt-blown nonwovens[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2016, 44(2): 5-7.
- [2] Sun M T, Huang S, Yu M H, et al. Toughening modification of polylactic acid by thermoplastic silicone polyurethane elastomer [J]. Polymers, 2021, 13: 1953.
- [3] 冯刚, 裴秀利. 聚乳酸的改性与成型加工研究进展[J]. 塑料工业, 2010, 38(7): 1-4.
- Feng G, Qiu X L. Research progress on modification and molding processing technology of PLA[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(7): 1-4.
- [4] 彭鹏, 张瑜, 张伟, 等. 聚乳酸熔喷非织造材料的研究现状及应用领域[J]. 产业用纺织品, 2014, 32(5): 1-5.
- Peng P, Zhang Y, Zhang W, et al. The present research situation and application fields of polylactic acid melt-blown nonwovens [J]. Technical Textiles, 2014, 32(5): 1-5.
- [5] 渠叶红, 柯勤飞, 靳向煜, 等. 熔喷聚乳酸非织造材料工艺与过滤性能研究[J]. 产业用纺织品, 2005, 23(5): 19-22.
- Qu Y H, Ke Q F, Jin X Y, et al. Study on the meltblown PLA nonwoven process and filtration property [J]. Technical Textiles, 2005, 23(5): 19-22.
- [6] 刘亚, 程博闻, 周哲, 等. 聚乳酸熔喷非织造布的研制 [J]. 纺织学报, 2007, 28(10): 49-53.
- Liu Y, Cheng B W, Zhou Z, et al. Study on PLA meltblowns[J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(10): 49-53.
- [7] Yu B, Han J, Yu P C, et al. Effect of electret particles on thermal properties and spinnability of PLA meltblown materials[J]. Journal of Textile Research, 2013, 34: 82-85.
- [8] Tsou C H, Gao C, Guzman M, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) with adipate ester added as a plasticizer[J]. Polymers and Polymer Composites, 2018, 26: 446-453.
- [9] Krucinska I, Surma B, Chrzanowski M, et al. Application of melt-blown technology in the manufacturing of a solvent vapor-sensitive, non-woven fabric composed of poly (lactic acid) loaded with multi-walled carbon nanotubes[J]. Textile Research Journal, 2013, 83: 859-870.
- [10] 黄婷婷, 仇何, 张瑜, 等. 聚乳酸熔喷超细纤维吸油材料的研发及其吸油性能[J]. 上海纺织科技, 2016, 44(1): 28-30.
- Huang T T, Qiu H, Zhang Y, et al. Preparation of PLA melt-blown superfine fiber oil absorption material and its oil absorption property[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2016, 44(1): 28-30.
- [11] Gazzola W H, Benson R S, Carver W. Melt blown polylactic acid nanowebs as a tissue engineering scaffold[J]. Annals of Plastic Surgery, 2019, 83: 716-721.
- [12] Zhu F C, Yu B, Su J J, et al. Study on PLA/PA11 bio-based toughening melt-blown nonwovens[J]. Autex Research Journal, 2020, 20: 24-31.
- [13] Zhu F C, Su J J, Wang M J, et al. Study on dual-monomer melt-grafted poly(lactic acid) compatibilized poly(lactic acid)/polyamide 11 blends and toughened melt-blown nonwovens [J]. Journal of Industrial Textiles, 2020, 49: 748-772.
- [14] Latwiska M, Sojka-Ledakowicz J, Kudzin M. Influence of poly (3-hydroxybutyrate) addition on the properties of poly(lactic acid) nonwoven obtained by the melt-blown technique[J]. Polimery, 2015, 60: 486-491.
- [15] Zhang J F, Chen G J, Bhat G S, et al. Electret characteristics of melt-blown polylactic acid fabrics for air filtration application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48309.
- [16] 蔡诚, 唐国翌, 宋国林, 等. 纳米SiO<sub>2</sub>驻极体/聚乳酸复合熔喷非织造材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(3): 486-493.
- Cai C, Tang G Y, Song G L, et al. Preparation and properties of nano-SiO<sub>2</sub> electret/PLA composite meltblown nonwovens[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 486-493.
- [17] 黄海超, 宋国林, 唐国翌, 等. 驻极体-增塑剂复合改性聚乳酸熔喷非织造材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 563-571.
- Huang H C, Song G L, Tang G Y, et al. Preparation and characterization of poly (lactic acid) melt blown nonwovens modified by electrets and co-plasticizers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 563-571.
- [18] Dzierzkowska E, Scislawska-Czarnecka A, Kudzin M, et al. Effects of process parameters on structure and properties of melt-blown poly(lactic acid) nonwovens for skin regeneration[J]. Journal of Functional Biomaterials, 2021, 12: 16.
- [19] 谷英姝, 汪滨, 董振峰, 等. 聚乳酸熔喷非织造材料用于空气过滤领域的研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(1): 214-217.
- Gu Y S, Wang B, Dong Z F, et al. Research progress on PLA melt-blown nonwoven applied in air filtration[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(1): 214-217.
- [20] 郭东东. 一种口罩用可降解熔喷无纺布: 中国, 112726025A[P]. 2021-04-30.
- [21] 严玉蓉, 高杰, 许伟鸿, 等. 一种多级纳米纤维复合可载药牙周组织材料及其制备方法: 中国, 105079883A[P]. 2015-08-12.
- [22] 黄然, 丁伟伟, 周伯昕, 等. 聚乳酸和甲壳素复合熔喷过滤材料制备方法: 中国, 112779671A[P]. 2021-05-11.
- [23] 孙利忠, 王轩荣, 于斌, 等. 一种磁性四氧化三铁聚乳酸熔喷非织造布: 中国, 207904487U[P]. 2018-09-25.
- [24] 郭东东. 一种高吸油聚乳酸熔喷非织造布的制备方法: 中国, 112709009A[P]. 2021-04-27.
- [25] 韩涛. 一种熔喷吸油擦拭布: 中国, 112680880A[P]. 2021-04-20.
- [26] 马晓飞, 张丽, 张志成. 基于鹅绒结构熔喷保暖隔音材料及其制备方法: 中国, 111850822A[P]. 2020-10-30.

- [27] 杨满, 张晓金, 王军. 一种抗病毒聚乳酸熔喷材料及其制备方法和应用: 中国, 113087883A[P]. 2021-07-09.
- [28] 陈鹏, 黄威. 耐物理老化的聚乳酸熔喷无纺布材料及其制备方法: 中国, 112522854A[P]. 2021-03-19.
- [29] Slivniak R, Domb A J. Lactic acid and ricinoleic acid based copolymers[J]. Macromolecules, 2005, 38: 5545-5553.
- [30] Qi R R, Luo M N, Huang M. Synthesis of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer-g-polylactic acid copolymer and its potential application as a toughener for polylactic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 2699-2706.
- [31] Bhardwaj R, Mohanty A K. Modification of brittle polylactide by novel hyperbranched polymer-based nanostructures[J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 2476-2484.
- [32] Castillejos S, Cerna J, Melendez F, et al. Bulk modification of poly(lactide) (PLA) via copolymerization with poly(propylene glycol) diglycidylether (ppgde)[J]. Polymers, 2018, 10: 1184.
- [33] 涂克华, 王利群, 王焱冰. 淀粉接枝共聚物在淀粉/聚乳酸共混体系中的作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 108-110.
- Tu K H, Wang L Q, Wang Y B. The role of starch graft copolymers in starch/PLA blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(5): 108-110.
- [34] 曾庆韬, 吴保钩, 徐鹏武, 等. 聚乳酸/环氧化弹性体的反应性增韧改性 [J]. 中国科技论文, 2018, 13(18): 2055-2059.
- Zeng Q T, Wu B G, Xu P W, et al. Reactivity toughening modification of poly (lact acid)/epoxy elastomer[J]. China Sciencepaper, 2018, 13(18): 2055-2059.
- [35] 杨柳, 张雅琪, 赵亚浩, 等. 双增 PLA/PBAT/TiO<sub>2</sub>复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(2): 67-71.
- Yang L, Zhang Y Q, Zhao Y H, et al. Preparations and properties of double- strength PLA/PBAT/TiO<sub>2</sub> composites[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(2): 67-71.
- [36] 王鑫, 徐菁菁, 余晓磊, 等. PLA-diol 增塑改性 PLA 共混物的制备及流变行为[J]. 塑料, 2020, 49(3): 1-4.
- Wang X, Xu J J, Yu X L, et al. Preparation and rheological behavior of PLA- diol plasticized polylactic acid blends[J]. Plastics, 2020, 49(3): 1-4.
- [37] 吴盾, 李会丽, 陆颖, 等. 不同相对分子质量聚乙二醇增塑聚乳酸共混物的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (5): 164-169.
- Wu D, Li H L, Lu Y, et al. Preparation and properties of poly (lactic acid) plasticized by poly (ethylene glycol) with different molecular weight[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(5): 164-169.
- [38] 许鹏飞, 潘宏伟, 张会良, 等. 聚乳酸共混增韧和耐热性能的研究[J]. 塑料科技, 2020, 48(5): 54-59.
- Xu P F, Pan H W, Zhang H L, et al. Research on toughening and heat resistance of polylactide blends[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(5): 54-59.
- [39] Zhang H, Lang S G, Wu N J. Mechanical properties and heat resistance of PLA /PC alloys[J]. China Plastics Industry, 2014, 42 (09): 80-83.
- [40] Latwinska M, Sojka-Ledakowicz J, Chrusciel J, et al. PLA and PP composite nonwoven with antimicrobial activity for filtration applications[J]. International Journal of Polymer Science, 2016, 2016: 1-9.
- [41] 史韩萍, 李旭明. 脂肪酶处理对聚乳酸非织造布亲水性的影响 [J]. 上海纺织科技, 2016, 44(6): 26-27.
- Shi H P, Li X M. Effect of lipase treatment on the hydrophilicity of PLA nonwovens[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2016, 44(6): 26-27.
- [42] Kudzin M H, Mrozinska Z. Biofunctionalization of textile materials. 2. Antimicrobial modification of poly(lactide) (PLA) nonwoven fabrics by fosfomycin[J]. Polymers, 2020, 12: 768.
- [43] 彭鹏, 张瑜, 张伟, 等. 聚乳酸超细纤维医用抗菌敷料的制备 [J]. 上海纺织科技, 2014, 42(12): 18-20.
- Peng P, Zhang Y, Zhang W, et al. Preparation of polylactic acid superfine fiber anti- bacterial medical dressings[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2014, 42(12): 18-20.
- [44] 任煜, 王晓娜, 徐林, 等. 常压等离子体辅助 PLA 表面接枝壳聚糖及抗菌性[J]. 上海纺织科技, 2017, 45(8): 33-36.
- Ren Y, Wang X N, Xu L, et al. Plasma- chitosan combined treatment for surface modification of polylactic acid spunbond nonwovens[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2017, 45 (8): 33-36.
- [45] 朱艳, 张显勇, 贾仕奎, 等. GNPs/PEG 改性剂及退火时间对 PLA 结晶行为的影响[J]. 化工新型材料, 2021, 49(7): 147-150.
- Zhu Y, Zhang X Y, Jia S K, et al. Influence of GNPs/PEG modifier and annealing time on crystallization behavior of PLA [J]. New Chemical Materials, 2021, 49(7): 147-150.
- [46] Deng L, Xu C, Wang X, et al. Supertoughened polylactide binary blend with high heat deflection temperature achieved by thermal annealing above the glass transition temperature[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 480-490.

## Progress on the Modification and Application of Polylactic Acid Melt Blown Nonwovens

Huanwei Sun<sup>1</sup>, Heng Zhang<sup>1</sup>, Qi Zhen<sup>2</sup>, Weimin Song<sup>3</sup>, Feichao Zhu<sup>4</sup>, Yifeng Zhang<sup>1</sup>

(1. School of Textile, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 2. School of Clothing, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 451191, China; 3. Suzhou Doro New material Technology Co., Ltd, Suzhou 215600, China; 4. College of Textile Science and Engineering(Internation Institute of Silk), Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the function application of polylactic acid melt blown nonwovens in the fields of medical and health, filtration and separation, and environmental protection, and to alleviate the shortage of resources and environmental pollution caused by traditional petroleum-based melt blown nonwovens, the research progresses on the molding, application and modification of polylactic acid melt blown nonwovens were reviewed. The modification methods of polylactic acid melt blown nonwovens were analyzed, and the toughening modification, plasticization modification, heat resistance modification and other functional modifications of polylactic acid melt blown nonwovens were summarized. Moreover, enhancing the functionality of polylactic acid melt blown nonwovens was the necessary premise of its application and promotion. Finally, through the research and analysis of the modification of polylactic acid melt blown nonwovens, the theoretical foundation was provided for the research and development of polylactic melt blown nonwovens.

**Keywords:** melt blown nonwoven; nano-micro fiber; polylactic acid; modification

(上接第145页, continued from P.145)

## Progress in Research of Phosphate Ester Bond Based Intelligent Response System for Biomedical Fields

Minglu Yu, Pengfei Xia, Jingbo Yin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**ABSTRACT:** Phosphate ester bonds are involved in the synthesis of nucleic acid and cell membrane in human body. Phosphate ester bonds are formed by the esterification reaction between phosphoric acid or phosphoryl chloride and alcohol hydroxyl group. Phosphate ester bonds possess high stability, excellent biodegradability and certain hydrophilicity. Phosphate ester bonds could break in response to alkaline phosphatase (ALP), having an important value in biomedical application. In this review, the synthesis mechanism and properties of phosphate ester bonds were described. The research progress of phosphate ester bond based intelligent response system in cell culture, bone repair, drug control release and biological probe were highlighted. The future development potential of phosphate ester bond based intelligent response system was also proposed at last.

**Keywords:** phosphate ester bonds; intelligent response; biomedical fields