

生物降解材料聚乳酸及其共聚物的降解研究

李金良

周才根

(浙江工业职业技术学院, 浙江绍兴 312000)

(浙江凯达机床股份有限公司, 浙江绍兴 312041)

摘要 论述了聚乳酸(PLA)的基本性质、降解过程、降解机理,综述了国内外 PLA 降解方法的研究进展,探讨了降解的影响因素,并展望了 PLA 的开发和应用前景。

关键词 聚乳酸 共聚物 降解

塑料、橡胶和合成纤维虽然与人类的生活密切相关,但大多数不能自然分解,其废弃物会造成大量的白色污染。随着非降解塑料所引起的白色污染问题变得越来越严重,寻找可降解的替代材料已经成为必然的趋势。自 20 世纪 60 年代以来,人们开始研究与开发生物可降解聚合物及其制品,以保护环境,实现资源的可循环利用。20 世纪 90 年代末,生物降解性材料的研究日渐活跃,已经涉及到食品包装、农用薄膜和医用材料等领域。刚刚工业化的聚乳酸(PLA)就是其中最具有发展前景的一种材料,它是新型绿色高分子材料,也是目前综合性能最出色的环保材料之一。PLA 以谷物发酵得到的乳酸(LA)为原料聚合而得,废弃后它能在自然界的微生物、酸、水、碱等介质的作用下完全分解,最终产物是 CO₂ 和 H₂O,不会对环境产生污染。它具有良好的生物相容性、力学性能和耐水性。因此,在已经开发的生物材料中,PLA 由于来源于天然,完全生物降解,对环境无污染等优点,成为最具有前途的可生物降解高分子材料。相信随着合成技术的不断提高及应用范围的逐渐扩大,价格问题将不再是阻碍 PLA 使用的主要因素。当前对 PLA 的合成研究较为广泛,而对其降解的探讨则相对较少。为此,笔者对 PLA 的降解进行了系统讨论。对于拓展 PLA 类高分子材料在工业、药物、农业等方面的应用具有指导意义^[1]。

1 PLA 的基本性质与降解性能

1.1 PLA 的基本性质

由于乳酸分子中具有一个手性碳原子,根据其光学活性不同可将其分为 L-乳酸和 D-乳酸,因此乳酸二聚体丙交酯以及其聚合物也存在不同的立体构型。由它得到的 PLA 也就具有三种基本立体异构体:聚右旋乳酸(PDLA)、聚左旋乳酸(PLLA)、聚消旋乳酸(PDLLA)。由于 PLA 的光学活性不同,使其在聚集态的微观结构上业存在显著的差异,从而导致其力学强度、降解速率、加工性能、硬度等方面存在着很大的差异。其中,PDLA 与 PLLA 具有结晶性,PDLA 为结晶结构,PLLA 为半结晶性结构,熔点可高达 170 ~180℃,因此其力学强度高且降解吸收时间也比较长,是制作内植骨固定装置的理想材料。而 PDLLA 则是非结晶性的,为无定形聚合物,玻璃化转变温度 T_g 为 55 ~60℃,降解吸收的速度较快,主要用作软组织修复与药物控释载体材料^[2-3]。

PLA 的基本性质如表 1 所示^[4]。

表 1 PLA 的基本性质

项目	PDLA	PLLA	PDLLA
固体结构	结晶性	半结晶性	无定型
熔点 /℃	180	170 ~180	
T _g /℃		56	58
热分解温度 /℃	215	215	185 ~200
拉伸率 /%	24 ~30	24 ~30	
断裂强度 /g · d ⁻¹	4.0 ~5.0	5.0 ~6.0	
水解性(37℃生理盐水中强度减半时间)	5 ~6 个月	4 ~6 个月	1 ~3 个月

PLA 除了具有生物可降解塑料的基本特性之外,还具备自己独特的特性。PLA 是热塑性塑料,其可塑性与聚苯乙烯(PS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)相似,加工性能优良,热稳定性较好,一般加工温度可控制在 170 ~230℃之间,能够用普通设备进行注射、拉丝、拉伸、挤出、吹塑等,具有良好的印刷性能与二次加工性能。PLA 拥有良好的透明度和光泽性,是其它生物可降解产品所无法提供的。同时,PLA 具有良好的拉伸强度及延展度,在制备薄膜和纤维时,可用定向拉伸来增加其强度,其透光率可高达 14% 以上;其弹性与 PET 相当,拉伸强度是聚乙烯(PE)薄膜的数倍。PLA 也适用于高速熔融拉丝制成纤维,其拉伸强度优良并且和普通纤维一样,具有染色、织布等加工性能。PLA 燃烧值为 18.8 kJ,是一般塑料的 1/3,因此对 PLA 制品进行燃烧处理时不会因温度过高而影响焚烧炉使用寿命,而且不会产生氮氧化物^[5]。

1.2 PLA 的降解性能

PLA 是一种生物可吸收性优且生物相容性好的生物降解材料。早已被公认为是最有前途的可降解高分子材料。PLA 的合成、降解循环示意图见图 1^[6]。

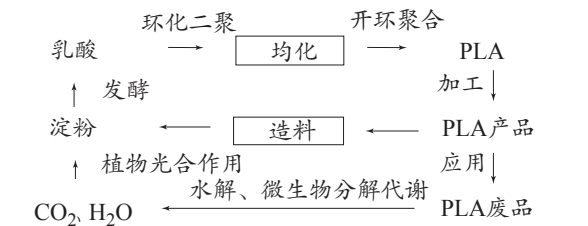


图 1 PLA 的合成、降解循环示意图

同大部分热塑性聚合物相比,PLA 具有更好的降解性能。PLA 在水环境下的可降解性是其最重要的特性,PLA 的降解首先通过主链上的 C—O 水解,随后在酶的作用下进一步降解,最终会生成无害的 CO_2 和 H_2O 。依照聚合物的初始相对分子质量、形态、结晶度等,PLA 的降解速度可从几星期到几个月甚至是一至两年。但是,如果将其与微生物和复合有机废料混合埋入地下,它的降解速度会加快。因此,PLA 是一种理想的生物降解材料,尤其适宜于两至三年的短期用途^[7]。

2 PLA 的降解机理及国内外对其降解方法的研究

2.1 PLA 的降解机理

一般认为,PLA 及其共聚物降解的早期阶段是化学水解,首先是非晶区的水解,从而导致力学性能降低,其次是晶区的水解,水解反应会因羧基的存在而逐渐加快。PDLLA 由于甲基处于间无规立构或同立构状态,水解速度非常快,主要是无定形区域增加了水的吸收。而 PDLA 和 PLLA 由于甲基处于全同立构状态,从而可以结晶,在自然条件下会显示出相当慢的降解速率。PLA 降解是一个复杂的过程,主要可以分为高聚物的吸水、酯键的水解断裂、可溶性低聚物的扩散溶解 3 个过程。本体侵蚀机理认为 PLA 降解的主要方式是本体侵蚀,其根本原因是 PLA 分子链上酯键的水解。PLA 类聚合物的端羧基(由聚合引入以及降解产生)对其水解起到催化作用,随着降解的进行,端羧基量进一步增加,降解速率也随之加快,从而产生自催化现象。一般而言,PLA 制品的内部降解会快于表面降解,这归因于其端羧基的降解产物滞留于样品内,产生自加速效应^[8]。

PLA 的降解可分为简单水解降解和酶催化水解降解 2 种。

(1) 简单水解降解

简单水解是所有降解的基础。简单水解降解是水分子攻击酯键形成羧酸与醇的反应,由于 PLA 类材料是聚酯类高分子材料,主链上含有易水解的酯键,而酯类在水中无论是在酸性催化还是碱性催化下都易于降解。PLA 的水解起始于水的吸收,小分子的水移至到样品的表面,扩散进入亲水基团或酯键的周围,在介质中酸、碱的作用下,酯键会发生自由水解断裂,样品的数均分子量会缓慢地降低,当分子量降低至一定程度时,样品则开始溶解,从而生成可溶的降解产物^[9]。

人们普遍认为 PLA 在体内发生的是简单水解,没有生物酶的参与,但可能受体内微环境及活性氧自由基等的影响^[10]。

(2) 微生物及酶降解

微生物降解是可降解材料在自然界中最普遍存在的降解方式,PLA 可被多种微生物如青霉菌、镰刀菌念珠菌、腐殖菌等降解。据研究表明,镰刀菌念珠菌、青霉菌都可以完全吸收 PDLLA,部分可以吸收可溶的 PLA 低聚物^[11]。蛋白酶和脂酶都能够催化 PLA 降解,在脂酶催化下,PLA 的降解速

率远大于蛋白酶催化下的降解速率。PLA 在蛋白酶中的酸性水解降解速率同结晶度有关,随水解的进行,结晶度会逐渐增加,水解速率减小,但是没有新的结晶形成;对酶催化条件下的碱性水解,分子量减小与时间成正比,这说明分子链的断裂是随意的。微生物降解试验是一种模拟材料在自然环境中加速降解的试验方法,它定性地反映了材料的生物降解性能。在定量的加菌以及处于菌种适宜生长的温湿度条件下,材料降解速度明显加快,而且 PLA 的结晶度越低,降解速度越快^[12]。

2.2 国内外 PLA 降解方法的研究

国内外对 PLA 类材料降解的研究主要集中在 PLA 的水解和微生物及酶降解的研究上。A. C. Renouf-Glauser 等^[13]为了增加 PLA 的降解速度,在 PLA 中加入月桂酸,当加入量为 4.5% (质量分数,下同) 时,降解时间可以缩短到一周左右,这样更有利于做药物控制释放材料、骨骼修复材料等。并且可以根据临床需要,通过改变 PLA 的加入量来改变降解时间,将时间控制在一周到几周时间,当加入量为 5% 时降解时间最短。Yang Xiaoqiang 等^[14]用胶原质与 PLA 混合,可以大幅度提高降解速率,五周时间就可以使材料质量损失一半,有利于做药物控制释放材料,但是对力学性能影响较大,使拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别由 53.826 MPa 和 102.261 MPa 降到 11.707 MPa 和 24.994 MPa。C. S. Leiggen-er 等^[15]用 PLLA/PDLLA 混合材料做头骨修补试验,分别用 80/20 和 70/30 两种质量比作对比试验,两种材料都能有效对头骨修补,只是 80/20 比例更有利于降解情况的研究。申晓青等^[16]通过聚丁二酸丁二醇酯(PBS)溶液体外水解试验和动物体内植入试验,定期观察试样的形态、失重率、分子量和弯曲强度的变化,评价自制 PLLA 的降解性。结果表明,自制 PLLA 的体内、体外降解速度无明显差异,符合简单水解的规律,作为骨修复材料时力学性能有待提高。冯宏伟等^[17]用实时降解试验和加速降解试验,得出 PLA 的体外降解早期分子量及质量快速丧失,中晚期下降趋于平缓。陈长春等^[18]对酰化改性甲壳素纤维增强 PLA 复合材料板材进行了体外降解及动物体内植入试验。将其在 37℃,乳酸钠林格组织液中浸泡 16 周后,弯曲强度由 114.72 MPa 降至 31.42 MPa,其体外耐水解特性及耐强度衰减特性均明显优于初始材料,而且其降解产物可通过体内降解吸收。

在微生物及酶降解方面,K. Gaurav 等^[19]对吹塑 PLA 瓶在堆肥条件下的降解性能进行研究,结果表明,500 mL 普通 PLA 瓶经过 30 d 后,目视已经完全分解。刘晓霞等^[20]以陕西当地土壤为降解介质,模拟了自然环境下 PLA 及其共聚物的生物降解试验。通过比较 PLA 及其共聚物薄膜降解前后质量变化、红外光谱中官能团吸收强度变化以及薄膜表面形态变化,研究了 PLA 在各种介质中降解性的差异,初步探讨了 PLA 及其共聚物的降解机理。研究结果表明,PLA 在陕西当地土壤中具有良好的生物降解性能,微量金属氧化物加快了 PLA 的降解速率。

3 影响降解速度的因素

高分子材料的生物降解机理是非常复杂的,且影响其降解的因素繁多,其中分子结构、结晶度、分子量、pH 值等因素对其降解都具有较显著的影响作用,这些因素可以归纳为材料和环境两个方面。

3.1 材料因素

影响 PLA 降解的因素中起决定作用的是材料本身的结构,其中聚合物主链的易水解性和单体的亲水性是主要的因素。按照化学键水解难易程度的规律,可将不同主链结构的合成高分子在中性水介质中降解的难易程度从小到大排列如下:聚烃类聚酯<聚碳酸酯<聚氨基甲酸酯<聚羧酸酯<聚原酸酯<聚酸酯^[21]。

对于 PLA 的降解速度,其聚合结构的影响也很大,包括物理结构、化学结构、表面结构等,因为聚酯类高分子中含有易水解的化学键,有较快的降解速度。但是当其固态结构不同时,不同聚集态的降解速度也会不同,表现为:结晶态<玻璃态<橡胶态。由于 PLA 材料一般是在固体的状态下应用的,固态的 PLA 是部分结晶高分子,结晶区的分子链堆积得非常紧密,对 PLA 的降解速率有很大影响。分子结构也是影响 PLA 降解特性的一个重要因素。本身有部分酸性成分的聚合物要比放在酸性环境中的聚合物的降解速率要快,另外影响 PLA 降解的因素还有分子量,对于不同分子量的聚合物,在相同降解时间和相同降解环境下,分子量较高的降解相对比较慢,分子量低的降解相对较快。几乎所有降解实验的结果都符合这个规律^[1]。

除了主链结构外,降解速度很大程度上也与材料对水的渗透性有关。聚合物的亲脂性和亲水性是由单体的性能和化学结构决定的,因此单体的亲水性对聚合物的降解有决定性的影响作用。例如同样是聚羟基脂肪酸酯,聚羟基乙酸(PGA)和 PLLA 相比较,虽然主链中的酯键是相同的,但由于 PLLA 侧链的甲基使聚合物具有更强的憎水性,因而 PGA 的降解速度要比 PLLA 的降解速度快得多。同时,增加材料的多孔状结构和比表面积等都有利于水的渗透,因而可加快降解速度。

3.2 环境因素

环境因素对 PLA 聚合物的降解也有很大关系,如氧的存在与否、PH 值、温度、微生物的营养源、湿度等。例如温度升高,有利于提高 PLA 酯键的反应活性,使 PLA 的水解加快,但酶的生长需要有一定的温度条件,温度太高则酶不能存活,使降解的第二步无法进行下去。又如酸碱度是酶生长的另一重要条件,pH 值太高太低都不利于其生长,而聚酯类化合物的酯基对碱较敏感,极易发生水解。

微生物降解是 PLA 在自然界中存在的最普遍的降解方式,PLA 可以被多种微生物降解。不同细菌对于不同构形的 PLA 的降解情况是不同的。

PLA 类聚合物的化学降解是在酸性条件下,由于氢离子的作用使酯键断开引起的,酸性或碱性都能催化 PLA 水解。

研究表明,PLA 在碱性条件下降解速率>酸性条件下降解速率>中性条件下降解速率^[22]。

由于 PLA 酯在降解机理上存在特殊性,它的降解总是必须先进行水解,并且在水解至一定程度后才可以进行酶解,因此,适宜水解环境条件,可以明显地影响降解速度。PLA 的水解速度与环境的温湿度条件有着很大关系^[23]。钱以宏^[24]专门对 PLA 在不同湿度下的降解性能进行了全面研究,结果显示相对湿度为 80% 时的降解速度是相对湿度 20% 时降解速度的 3 倍以上。环境湿度越大,温度越高,水解速度就越快,降解的时间也就越短。

4 PLA 的开发及应用前景

目前,国内对 PLA 的研究和开发还主要处于起步阶段。加大对 PLA 系列产品的开发和应用,对解决长期以来困扰国民经济可持续发展的“白色污染”问题有着积极的作用。同时,PLA 产品的原料来源于每年再生的天然资源,如玉米等,对人类的可持续发展具有极其重要的意义。PLA 作为一种无刺激性、无毒、具有优良生物降解性和生物相容性的合成高分子材料,将会成为取代以石油为来源的传统聚合物的新一代环境友好、新型绿色环保可生物降解的高分子材料^[25]。

PLA 制品的应用主要体现在以下几个方面^[26]:

第一,生活领域。PLA 对人体无毒无害,所以最适合加工成一次性饭盒以及其它各种食品、饮料外包装材料,还可用于生产仿棉纤维以及仿羊毛、仿丝绸纤维,可单独纺丝用于生产各种织物,其纤维织物抗皱性强,透气性好,穿着舒适,非其它化纤维物可比。

第二,工农业生产领域。首先,PLA 物理性能与力学性能良好,它适用于热塑、吹塑等各种加工方法,制作方便,应用十分广泛。可用于加工从农业到工业的各种塑料制品、无纺布、工业制品等,市场前景十分看好。其次,PLA 生物可降解性良好。PLA 使用后可以被自然界中的微生物完全降解,不会造成污染环境,对保护环境非常有利。PLA 还可用作土壤、沙漠绿化保水材料,水产用材,农药化肥缓释材料等。

第三,生物医药领域。高分子量的 PLA 相容性与可降解性能良好。PLA 在医药领域的应用也非常广泛,如可生产一次性输液用具、免拆型手术缝合线等,低分子 PLA 可作药物缓释包装剂等。

目前研究 PLA 类生物降解材料的主要国家有美国、德国、日本等。国外许多发达国家在研究降解塑料方面投入了大量资金。我国在这方面仍属起步阶段,产业化正处于萌芽状态。国内 PLA 商品化生产的主要障碍是生产工艺复杂、流程长、成本高。要使 PLA 生产实现工业化,关键是要降低生产成本,特别是 PLA 合成成本。我国是农业大国,盛产玉米、小麦、木薯等淀粉类原料,乳酸的来源十分丰富,但由于现有乳酸品种都是通用消旋乳酸,质量达不到聚合要求,我国只有在 PLA 现有基础上加强开发其新功能、应用新领域,才能使我们的产品与国际接轨。这些都是对可降解高分子材料提出的新挑战,而且对 PLA 进一步研发、生产和应用带来更

大机遇。相信在不久的将来,随着对 PLA 合成及生产工艺研究的不断深入,生产成本将会有较大程度降低。PLA 作为生物可降解材料,在食品工业、包装、农林业、医用等方面的应用将会越来越广^[25-26]。

参考文献

[1] 朱振宇,等.材料导报网刊,2007,2(1):35-37.
 [2] 吴昊,等.皮化材料,2005(2):36-37.
 [3] 宋存先.生物医用材料[M].天津:天津大学出版社,2000.
 [4] 盛敏刚,等.中国农学通报,2007,23(9):500.
 [5] 金丽萍,等.展示-荟萃科技成果推广先进技术,2002(37):358.
 [6] 方大庆.PLA 的合成与降解性能研究[D].合肥:合肥工业大学,2000.
 [7] 前田裕平,等.PLA 纤维:CN,1400343[P].2003-03-05.
 [8] 朱莉芳,等.生物骨科材料与临床研究,2006,3(1):45.
 [9] 杨美娟,等.塑料科技,2009,37(6):73-74.
 [10] 李凡.PLA 生物降解酶及其催化特性研究[D].济南:山东大学,2008.
 [11] 赵晓东,等.合成材料老化与应用,2004,33(1):26.

[12] 袁芳,等.材料导报,2003(13):202.
 [13] Renouf-glauser A C, et al. Biomaterials, 2005, 26(15):2415-2422.
 [14] Yang Xiaoqiang, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(4):1670-1675.
 [15] Leiggenner C S, et al. Biomaterials, 2006, 27(2):202-207.
 [16] 申晓青,等.广东医学,2005,26(6):764-768.
 [17] 冯宏伟,等.生物骨科材料与临床研究,2005,2(6):11-14.
 [18] 陈长春,等.生物医学工程杂志,2000,17(2):117-121.
 [19] Gaurav K, et al. Polymer Testing, 2007, 26(8):1049-1061.
 [20] 刘晓霞,等.模拟自然环境状态下 PLA 的降解性能研究[C]//2005 年全国高分子学术论文集报告会.北京,2005.
 [21] 石淑先.乳酸及其亲水性共聚物的制备和降解性能研究[D].北京:北京化工大学,2000.
 [22] 由英才,等.中国生物医学学报,1985(4):244.
 [23] 钱以宏.纺织导报,2004(4):38-40.
 [24] 张敏,等.包装工程,2008,8(29):18.
 [25] 赵秀云.现代化工,2009,29(2):55-56.
 [26] 郝国庆.重点实验室建设,1985(10):14.

RESEARCH ON DEGRADATION PERFORMANCE OF BIODEGRADABLE MATERIALS-POLYLACTIC ACID AND ITS COPOLYMERS

Li Jinliang

Zhou Caigen

(Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China) (Zhejiang Kaida Machine Tool Co. Ltd, Shaoxing 312041, China)

ABSTRACT The fundamental nature, biodegradable process and mechanism of PLA were introduced. The research progress of biodegrade method of PLA at home and abroad was reviewed. The effecting factors of PLA degradation were discussed. The development and application prospect of PLA were outlooked.

KEYWORDS polylactic acid, copolymer, degradation

今年越南塑料产品出口预增 30%

据越南计划投资报网报道,今年 8 月份越南塑料产品出口 1.16 亿美元,同比增长近 20%。前 8 个月累计出口 8.4 亿美元,同比增长 28%。工贸部商务信息中心预测,未来几个月欧盟、日本、东盟和亚洲其他国家越南塑料产品进口仍将增加,前 9 个月进口将达 9.6 亿美元,增长 28.9%。全年出口总额预计达 13 亿美元,增长 30%。(中化报)

Conair 在 APPLAS 展出一系列聚合物干燥机

日前,塑料加工辅助设备制造商 Conair 在第十二届亚太国际塑料橡胶工业展览会(APPLAS)上推出了一系列聚合物干燥机,包括 Energy Smart ES-1 智能型干燥系统、Slim Line 压缩空气干燥机等。

Energy Smart ES-1 智能型干燥系统产能 182~2273 kg/h,可加工 PET 及其它需高温干燥的聚合物,适用于产能多样化及电力消耗较高的生产作业。在 Optimizer 优化模式中,通过可视的 Conair 专利 Touch View 干燥控制器,不仅对温度,也可对露点及风量进行实时调节。系统向干燥料斗提供维持最佳干燥环境的热能,节约能源的同时保证高效生产和产品质量。Touch View 干燥控制器的触摸屏用于设置工

作参数,一键操作即可达到理想干燥效果。

Slim Line 压缩空气干燥机的干燥量达到 22.5 kg/h,结构紧凑、可靠、便于使用,仅需 220 V 电压和过滤压缩空气,其能耗远低于大多数传统干燥机。安装简单快捷,并有可视化控制器面板,便于实时读取数据。用户仅需调节空气调节器,旋转开关,设置加工温度,即可操作 Slim Line 压缩空气干燥机。(工程塑料网)

燕山石化成功生产高流动性均聚聚丙烯产品

日前,燕山石化公司第一聚丙烯装置在顺利完成检修任务、实现装置平稳运行后,不等不靠,立即转入新产品的试生产,最终采用氢调法成功开发出高流动均聚 K1860、K1885 聚丙烯产品,特别是 K1885,其熔体流动速率达 100 g/10 min,是普通均聚产品的几倍,为国内首创。

据悉,K1860、K1885 聚丙烯产品主要用于快速成型薄壁制品。由于其具有流动性大,可塑性强的特点,为下游客户进行再加工节约了成本,市场前景广阔。目前,该公司正在与销售单位协调沟通,及时做好新产品的推广工作,吸纳客户意见,完善产品性能,力争早日占领市场,创造效益。

(中油新网)