

# 生物降解高分子材料研究进展

郝明凤 刘 勇 丁玉梅 杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

**摘要** 介绍了生物降解高分子材料的概念和分类,并结合具体实例详细论述了目前国内外在天然、微生物合成、化学合成和掺混型等四类生物降解高分子材料方面的研究方向及最新研究进展。

**关键词** 高分子材料 生物降解 研究进展

石油资源的日益枯竭及废弃高分子材料对环境所造成的危害已引起世界范围的高度重视。因此符合潮流的生物降解高分子材料作为高科技产品和环保产品正成为一个研发热点。这种材料能够在适当和可表明期限的自然环境条件下,被微生物(如细菌、真菌和藻类等)完全分解变成低分子化合物,极大地改善了原来高分子材料使用后无法自然分解而产生大量废弃物的缺陷,能从根本上解决废弃物所造成的环境问题,具有生产过程绿色、废旧产品可快速完全降解并且无污染等特性,对环境和资源的可持续发展具有重大的意义。另外,生物降解高分子材料也可在生物体内分解,参与生物体的新陈代谢,并最终排出体外<sup>[1]</sup>。因而在医学上也有着巨大的潜力。

根据生物降解高分子材料的降解特性可分为完全生物降解高分子材料和生物破坏性高分子材料;而按照其来源的不同主要分为天然、微生物合成、化学合成和掺混型等四类生物降解高分子材料<sup>[2]</sup>。

## 1 天然生物降解高分子材料

### 1.1 淀粉

淀粉广泛分布于自然界,是高等植物常见的组分,也是碳水化合物贮藏的主要形式。它是一种价廉易得的农副产品,具有资源丰富、可再生、生物降解性好及无污染等特点。

柴雅凌等<sup>[3]</sup>指出,把皂化过的聚乙烯醇和玉米淀粉以一定比例混合配成纺丝液,在 120℃空气中拉伸,能够制得可生物降解纤维。陈大俊等<sup>[4]</sup>进行了以淀粉为多元醇合成可生物降解聚氨酯(PUR)弹性体的研究,得到具有良好生物降解性的 PUR 弹性体。S. Desai 等<sup>[5]</sup>分别将淀粉和三羟基丙烷(TMP)作为交联剂与聚丙二醇混合,然后在二月桂酸二丁基锡的催化作用下与二异氰酸二甲苯酯反应制得 PUR 弹性体,具有很好的生物降解性。

李仲谨等<sup>[6]</sup>利用可溶解的淀粉和二甲基丙烯酸胺制得交联淀粉微粒,发现其在消化菌流体中只能维持 3 h,化学键在 3~12 h 内会变得特别脆弱,12 h 以后交联淀粉微粒的降解情况与淀粉类似,结晶部分随着降解的进行逐渐减少,具有降解性。Wang Shujun 等<sup>[7]</sup>利用一步反应式挤出机制备了聚乙烯(PE)/淀粉复合薄膜,发现该薄膜经过 30 d 可降解 3%,经过 40 d 可降解 4%,具有可降解性,可用来做可降解塑料制品。

### 1.2 植物纤维

植物纤维是地球上储藏量最大的天然资源,但目前人们对它的利用还不充分。植物纤维中最主要的化学成分是纤维素和半纤维素两种碳水化合物。天然纤维素分子链上存在大量高反应性的羟基,具有多种化学反应性能,对其进行改性可以制得各种满足不同生产、生活需要的生物降解高分子材料。然而纤维素是结晶度高达 60%~70% 的结晶性高分子,它以纤维状聚集排列,不具备流动性,且不溶于有机溶剂,若经过适当的转化,难以得到有效利用。可通过热化学液化的方法将植物纤维或液化产物直接代替人工合成的聚醚多元醇或聚酯多元醇,与异氰酸酯反应制备 PUR 材料。

#### (1) 木材

木材中含有 50%~55% 的纤维素、15%~25% 的半纤维素及 20%~30% 的木质素,无论是纤维素、半纤维素还是木质素均含有大量潜在的羟基,理论上可与异氰酸酯反应。因此,木材可全部或部分代替人工合成的聚醚多元醇,制备环保的可生物降解 PUR。20 世纪 70 年代初,研究者在高温、高压条件下加入 H<sub>2</sub> 和 CO 将木材液化,后来研制出在不加入 H<sub>2</sub> 和 CO 的情况下直接将木材液化的方法。20 世纪 90 年代,日本在无何催化剂的条件下,将木材直接液化。S. H. Lee 等<sup>[8]</sup>利用超临界苯酚将木材迅速液化。魏玉萍等<sup>[9]</sup>以二元酸酯(DBE)为液化剂、盐酸为催化剂,将苯甲基化木材液化后与不同结构的异氰酸酯反应,证明了木材中羟基可以用作聚醚多元醇与异氰酸酯反应制备 PUR 材料。

#### (2) 甘蔗渣

甘蔗渣含有大量的木质素、纤维素等多羟基成分,具备制备多元醇的条件。A. Hernandez 等<sup>[10]</sup>利用乙酰化作用保护了蔗糖的部分羟基,从而得到二元醇与三元醇,然后将其与二异氰酸酯反应制得了可生物降解 PUR。戈进杰等<sup>[11]</sup>的研究表明,甘蔗渣在聚乙二醇 400(PEG400)中的液化率可达 96%,而且其中的木质素全部被液化,所得液化物为聚醚酯多元醇,由此合成的 PUR 具有良好的土壤微生物降解性。高的纤维素含量将导致 PUR 高的降解温度和高的分解速率峰值并且能降低残余质量。

#### (3) 玉米棒

玉米棒的主要成分为纤维素、半纤维素和少量木质素等多羟基天然聚合物。戈进杰等<sup>[12]</sup>以 PEG400 和一缩二乙二醇 (DEG) 作为液化剂,在硫酸催化作用下将玉米棒主要成分——多糖和木质素液化,液化率可达 90%,所得液化多元醇在土壤微生物作用下,其氢键化程度与内聚力指数逐渐下降,表现出良好的生物降解性。O. O. Oduguwa 等<sup>[13]</sup>将玉米棒样品按照标准程序用多种菌种分别进行发酵,结果发现,少孢根霉能够显著降低纤维素含量,使其降解。

## 2 微生物合成生物降解高分子材料

此类型的合成过程是通过用葡萄糖或淀粉类对微生物进行喂养,使它在体内吸收并发酵合成出两类具有生物降解性的高分子:一类是微生物多糖,一类是微生物聚酯。微生物聚酯主要是植物凝集素 (PHA) 类,包括聚 3-羟基丁酸酯 [P(3HB)]、超高分子量 P(3HB) 和 P(3HB)/羟基丁酸 (HA) 共聚物等<sup>[14]</sup>。

微生物合成高分子材料是由生物通过各种碳源发酵制得的一类高分子材料,其特点是能完全生物降解。英国将葡萄糖作碳源培养菌种,采用真养产碱杆菌成功合成 P(3HB) 与 3-羟基戊酸 (3HV) 共聚物,德国已开始采用该材料制作容器来试用<sup>[2]</sup>。翁端<sup>[15]</sup>以甲醇为碳源进行发酵,成功合成出 P(3HB)。

微生物聚酯具有良好的物理性能、成型性能、热稳定性等,可以制成薄膜、容器等。但在耐热和力学性能方面还需改进,而且成本较高,现在只在医药、电子等附加值较高的行业中得到广泛应用。目前,各国科学家正在进行改用各种碳源以降低成本的研究。

## 3 化学合成生物降解高分子材料

由于在自然界中酯基容易被微生物或酶分解,所以化学合成生物降解高分子材料大多是分子结构中含有酯基结构的脂肪族聚酯。聚酯及其共聚物可由二元醇和二元酸或二元酸衍生物、羟基酸的逐步聚合来获得,也可由内酯环的开环聚合来制备。开环聚合成为通过内酯、乙交酯、丙交酯的均聚和共聚合成生物降解高分子材料的理想聚合方法。合成高分子材料比天然高分子材料具有更多的优点,它可以从分子化学的角度来设计分子主链的结构,从而来控制高分子材料的物理性能,而且可以充分利用来自自然界中提取或合成的各种小分子单体。不过在如何精确的通过设计分子结构来控制其性能方面还有待进一步的研究。

### 3.1 聚乳酸 (PLA)

PLA 是世界上近年来开发研究最活跃的生物降解高分子材料之一,它在土壤中掩埋 3~6 月后破碎,在微生物分解酶作用下 6~12 月后变成乳酸,最终变成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[16]</sup>。

PLA 可与淀粉、羟基磷灰石、聚己内酯 (PCL)、PE 和木质素等进行共混,制备各种不同结构和性能的共混体系,满足不同的应用<sup>[17]</sup>。齐锦刚等<sup>[18]</sup>采用浇注结合热压工艺制备了 PLA/碳纤维骨折固定材料,发现其降解速度慢、性能保持较好,界面结合强度高,有望应用于临床实践。黎莉等<sup>[19]</sup>

采用溶液共沸法直接缩聚制备 PLA,他们以二甲苯为溶剂,在氮气保护下反应 35 h 得到重均相对分子质量达  $6.6 \times 10^4$  的 PLA。吴景梅等<sup>[20]</sup>以 L-乳酸为单体,二苯醚和十氢萘为溶剂,采用逐步减压、逐渐升温的工艺路线,合成了 PLA,其相对分子质量较高。最佳工艺条件为:以用量为 L-乳酸质量 0.5% 的二氯化锡 ( $\text{SnCl}_2$ ) 为催化剂,L-乳酸与苯醚体积比 2:3,在 160℃ 下反应 24 h。

### 3.2 PCL

PCL 是脂肪族聚酯中应用较为广泛的一种可降解高分子材料,将其掩埋在土壤中可在许多微生物的作用下缓慢降解,12 个月降解了 95%,而在空气中存放 1 a 观察不到降解。PCL 的结构特点使得它可以和许多的聚合物进行共聚和共混,赋予材料特殊的物理力学性能,从而提高 PCL 的应用价值<sup>[21]</sup>。

戴炜枫等<sup>[22]</sup>通过传统的烯胺化反应,由成本低廉的环己酮、吗啉合成带有侧基的环酮原料,然后通过 Baeyer-Villiger 反应合成出带有侧基官能团的新型 6-乙氧甲酰甲基- $\epsilon$ -己内酯,通过该内酯单体与  $\epsilon$ -己内酯单体的开环聚合得到相应悬挂官能团的新型官能团化 PCL。在 PCL 上引入官能团化侧基后,可使 PCL 的降解速率增加,更快地实现完全降解。

## 4 掺混型生物降解高分子材料

掺混型生物降解高分子材料主要是指将两种或两种以上的高分子材料共混或共聚,其中至少有一种组分是可生物降解的。

### 4.1 新型生物可降解交联材料的制备

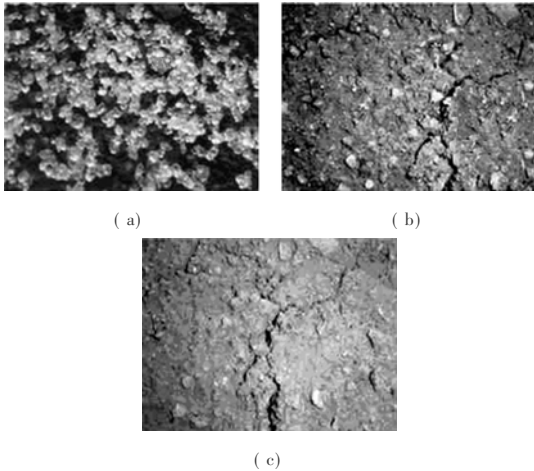
以具有双烯丙基的聚乙二醇和聚乳酸三嵌段共聚物作为生物可降解交联剂,将聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 与可生物降解的乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 交联,可以制备出一种新型可生物降解的 NVP 材料,克服了 PVP 聚合物的水溶性及常规交联后的不降解性。

这种新型 NVP 材料的性质可以通过交联剂的含量和相对分子质量来进行调节<sup>[23]</sup>。随着交联剂含量的增加,膜材料的交联结构更加紧凑,吸水率减小、接触角增大、拉伸弹性模量增加,断裂伸长率先增加后减小;随着交联剂相对分子质量的增加,交联结构变松散,使得膜材料的吸水率和接触角均有所增加;膜材料的质量损失率具有与线性 PLA 不同的特性,在降解初期为线性增加,后期则剧烈增加。

### 4.2 高吸水材料

随着人们环保意识的加强,高吸水材料作为一种高分子材料,对其可生物降解性能的要求也逐渐被提上日程。

刘建树等<sup>[24]</sup>以来源广泛、价格低廉的淀粉为原料,采用反相悬浮聚合法,通过交联反应制备出了一系列可完全生物降解的高吸水材料。通过土壤中霉菌的生长状况来研究其生物降解性,将吸水后的高吸水材料平铺在潮湿的土壤上,观察其降解情况并拍照记录,图 1 为高吸水材料在潮湿土壤上随时间的变化情况。



a—开始时; b—两周后; c—40 d后

图1 高吸水材料在潮湿土壤上随时间的变化情况

由图1可以看出,刚开始平铺在潮湿的土壤上时,高吸水材料就有部分发生了水解,两周后其表面基本全部被霉菌覆盖,40 d后则全部消失。这表明通过交联反应制备得到的淀粉磷酸酯高吸水材料可以完全生物降解。

## 5 结语

生物降解高分子材料由于其自身可完全降解,在环境保护方面具有十分广阔的前景,是材料发展的必然方向。特别是以天然植物为原料的生物降解材料,对解决能源、环境等各方面问题都具有不可替代的作用。另外,生物降解高分子材料对人体医疗更具有不可忽视的作用,该方面技术的发展将会给很多的患者带来福音。由于技术、成本等方面的原因,生物降解高分子材料还有很大的探索空间。随着技术的进一步发展和产品的逐步商业化,生物降解高分子材料的应用前景定会更加光明。

## RESEARCH DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE POLYMER MATERIALS

Hao Mingfeng, Liu Yong, Ding Yumei, Yang Weimin

(Electrical and Mechanical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**ABSTRACT** The concept and sorts of biodegradable polymer materials were introduced, and research direction and latest research development of the natural, microbiologic-synthetic, chemical-synthetic and mixing biodegradable polymer materials at home and abroad were discussed in detail with specific examples.

**KEYWORDS** polymer material, biodegradable, research development

## 《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057 传真:0531-85947355 E-mail:epa@epa1973.com

## 参考文献

- [1] Zhan Xiucheng. Polymeric Materials Encyclopedia[ C]. New York: CRC Press. 1996: 593 - 599.
- [2] 王周玉,等. 四川工业学院学报, 2003( S1): 145 - 147.
- [3] 柴雅凌,等. 产业用纺织品, 1997, 15( 3): 4 - 10.
- [4] 陈大俊,等. 合成橡胶工业, 1997, 20( 4): 43 - 48.
- [5] Desai S, et al. Polym Eng Sci, 2000, 40( 5): 1 200 - 1 210.
- [6] 李仲谨,等. 光谱学与光谱分析. 2009, 29( 1): 134 - 137.
- [7] Wang Shujun, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14( 1): 65 - 70.
- [8] Lee S H, et al. Wood Science and Technology, 2003, 37( 1): 29 - 38.
- [9] 魏玉萍,等. 高分子学报, 2004, 42( 2): 263 - 267.
- [10] Hernandez A, et al. ICIDCA sobre los Derivados de la Cana de Azucar, 2004, 38( 3): 29 - 33.
- [11] 戈进杰,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19( 2): 194 - 198.
- [12] 戈进杰,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19( 3): 177 - 180.
- [13] Oduguwa O O, et al. Bioresource Technology, 2008, 99( 6): 1 816 - 1 820.
- [14] 金大勇,等. 氨基酸和生物资源, 2004, 26( 3): 30 - 32.
- [15] 翁端. 高分子材料导报, 1998, 12( 1): 1 - 4.
- [16] 沈生奇. 天津化工, 2002( 2): 28 - 29.
- [17] 陈蕾,等. 化工时刊, 2007, 21( 4): 46 - 49.
- [18] 齐锦刚,等. 复合材料学报, 2005, 22( 2): 34 - 38.
- [19] 黎莉,等. 华东理工大学学报( 自然科学版), 2006( 6): 672 - 675.
- [20] 吴景梅,等. 合成纤维工业, 2006( 2): 14 - 19.
- [21] 陈晓蕾,等. 海洋渔业, 2009, 31( 1): 106 - 112.
- [22] 戴炜枫,等. 高分子学报, 2009( 4): 358 - 362.
- [23] 焦延鹏,等. 材料研究学报, 2004, 18( 5): 116 - 119.
- [24] 刘建树,等. 华东大学学报, 2002, 28( 5): 52 - 58.