

生物可降解高分子材料的开发*

姜浩然

(江苏八菱化纤有限公司 江苏 盐城 224003)

摘 要:简要说明了生物可降解材料的降解原理,介绍了目前较为成功的生物可降解材料的种类、结构、性能及应用领域。

关键词:生物降解;高分子材料;环境保护

中图分类号:X783.2

文献标识码:A

文章编号:1671-532X(2002)03-0036-0002

塑料和纤维制品是现代生产、生活中不可缺少的高分子材料,这些材料的蓬勃发展及其在各个领域的广泛运用推动了社会的发展。但同时大量高分子材料废弃物也给地球带来了十分严重的污染,到处可见的一次性发泡聚苯乙烯快餐盒和随风飘舞的方便袋所造成的“白色污染”只是其中一个浅显的事例而矣。随着人们环保意识的进一步增强,认识到环境污染将威胁人类的生存,生物可降解高分子材料的开发和应用日益受到重视。

1 降解原理

通常所说的生物可降解高分子材料是指某类材料其制品的各项性能可满足使用要求,在保存期内性能不变,而使用后在一定环境条件下能够降解成对环境无害的物质的物质的高聚物。

目前,生物降解的机理尚未完全研究透彻。一般认为^[1],高分子材料的生物降解是经过两个过程进行的。首先,微生物向体外分泌水解酶,和材料表面结合,通过水解切断高分子链,生成分子量小于 500 g/mol 以下的小分子量的化合物(有机酸、醣等);然后,降解的生成物被微生物摄入体内,经过种种的代谢路线,合成为微生物体物或转化为微生物活动的能量,最终都转化为水和二氧化碳。

这种降解具有生物物理、生物化学效应,同时还伴有其它物化作用,如水解、氧化等,是一个非常复杂的过程,它主要取决于高分子的大小和结

构,微生物的种类及温度、湿度等环境因素。

高分子材料的化学结构直接影响着生物可降解能力的强弱,一般情况下^[2]:脂肪族酯键>肽键>氨基甲酸酯>脂肪族醚键>亚甲基。此外,分子量大、分子排列规整、疏水性大的高分子材料不利于微生物的侵蚀和生长,不利于生物降解。通过各种研究表明,降解产生的碎片长度与高分子材料单晶晶层厚度成正比,极性越小的共聚酯越易于被真菌降解,细菌对 α -氨基含量高的高分子材料的降解作用十分明显。

高分子材料的生物降解通常情况下需要满足以下几个条件:(1)存在能降解高分子材料的微生物;(2)有足够的氧气、潮气和矿物质养分;(3)要有一定的温度条件;(4)pH 值大约在 5~8 之间。

生物降解高分子材料的研究途径主要有两种,一种是合成具有可以被微生物或酶降解的化学结构的大分子;另一种是培养专门用于降解通用高分子材料的微生物。目前的研究方向以前一种为主,人们已经成功地合成了一系列生物可降解高分子材料。

2 生物可降解高分子材料的结构和性能

根据制造方法,生物可降解高分子材料可分为“微生物合成体系、化学合成体系和利用天然高分子体系”3 大类^[3~4]。

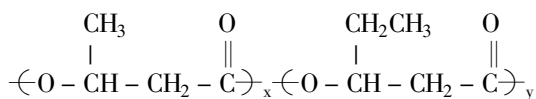
2.1 微生物合成体系

以有机化合物作为碳源食物,许多微生物具

* 收稿日期:2002-04-07

作者简介:姜浩然(1970-)男,江苏盐城人,工程硕士,工程师。

有合成生物降解脂肪族聚脂的能力。英国 ICI 公司首先以丙酸、葡萄糖为碳源食物,通过发酵法成功地开发出有实用价值的生物降解性 3—羟基丁酸-3-羟基戊酸共聚物(P3HB/3HV)。其化学结构为:



这种共聚物的机械特性好 耐热性优良(可在热水中使用, HDT 相当于 PP) 耐油性、耐水性、耐候性、耐药性和气体屏障性也很好。

这种共聚物在多种自然条件下,如在河川、海底的泥中,在深水管中,在深土中均显示出良好的生物降解性,最后分解为二氧化碳和水而消失。

2.2 化学合成体系

用化学合成方法生产的生物可降解高分子材料主要为脂肪族聚酯,常见的有聚丁二酸酯(PBS)、聚乳酸(PLA)、聚己内酯等。

2.2.1 聚丁二酸酯

由二醇和二酸脱水聚合制得,其化学结构如下:

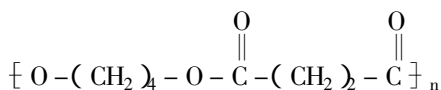


表 1 PRS、PP 和 HDPE 性能比较表

Table 1 Table for the compare of PBS , PP , HDPE

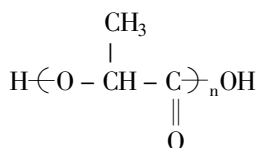
性能	单位	PBS	PP	HDPE
熔融指数	g/10min	25	22	18
密度	g/cm	1.26	0.90	0.95
熔点	℃	115	165	133
玻璃化温度	℃	- 32	- 5	- 55
结晶温度	℃	75	120	110
热变形温度	℃	97	110	95
拉伸强度	Mpa	20.6	49.0	38
断裂伸长	%	320	800	800
弯曲弹性模数	Mpa	686	1 200	850
结晶湿度	%	30 ~ 50	55	40 ~ 50
燃烧热	cal/g	5640	10500	11000

2.2.2 聚乳酸

聚乳酸(PLA)是一种生物原料制品,具有很好的生物降解性、生物相容性和生物可吸收性,在降解后不会遗留任何环保问题。

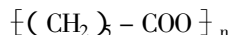
PLA 的聚合方法一般有两种,一种是以谷物为原料,在液体中直接由乳酸聚合,另一种是经过

环状二单体丙交酯聚合而成。其化学结构如下：



2.2.3 聚己内脂

以 ϵ -己内酯为单体经开环聚合可制得分子量在 10000 以上的聚己内酯,其化学结构为:



聚己内酯是高结晶性脂肪族聚酯,玻璃化温度为 -60°C ,柔软程度、抗张强度与尼龙相似。因为熔点低,很少单独使用,通常将它与其它树脂或填充物复合,以提高它的实用耐热性,例如可以与聚 β -羟基丁酸共混熔纺。

2.3 利用天然高分子体系

目前主要是利用具有生物降解性的淀粉和纤维素等天然高分子。由于淀粉不具热塑性,成型加工困难,耐水性差,所以不能单独直接使用。一般要对淀粉进行改性,使其具有可加工性。例如利用硅烷偶联剂对淀粉进行表面处理,再用这种改性淀粉和脂肪酸酯与 PE、PP 共混,在一定工艺条件下就可以生产出可降解的 PE/PP 皮芯纤维。

3 生物可降解高分子材料的应用领域

生物可降解高分子材料用于难以重复使用或回收再生的各种领域,主要有以下几个方面。

农业用材:农用薄膜、各种包覆材料等。

水产用材 渔网、钓具、钓线等。

土木建设用材:保水基材、植被网、土木工件型框等。

食品包装容器:食品包装用膜 袋等。

卫生用品、日用品 :纸尿裤、生理用品、垃圾袋、杯子等。

4 发展前景

开发和应有生物可降解高分子材料,目前存在的主要问题是价格偏高,使其使用领域受到限制。但随着有关研究的进一步深入,生产技术的进一步提高和环保呼声的日益高涨,生物可降解高分子材料在 21 世纪必将实现工业化,进入人们的日常生活,在各种领域得到广泛应用。(下转第 73 页)

μ_j 满足 $\lambda_i + \mu_j = 0$ 。不妨设为 $\lambda_i = -\mu_j = \lambda_o$ 。由于 λ_o 分别是 A 和 $-B$ 的特征值 ,故 $f(\lambda_o)=0$, $g(\lambda_o)=0$ 。又由于 λ_o 是 A 的特征值 ,故 $g(\lambda_o)$ 是 $g(A)$ 的特征值 ,因而 $g(A)$ 有一特征值为 0 ,于是 $g(A)$ 为奇异阵。这与已知条件矛盾 ,故假设不真 ,因而 $AX + XB = C$ 有唯一解 ,于是定理 2 获证。

参考文献：

[1] 孙继广 . 矩阵扰动分析[M]. 第 2 版 . 北京 : 科学出版社 ,2001 .
[2] 北京大学数学系 . 高等代数[M]. 第 2 版 . 北京 : 高等教育出版社 ,2000 .

A note on one and only one solution to the matrix equation $AX + XB = C$

XUE Chang-feng

(Department of Basic Science of Yancheng Institute of Technology ,Jiangsu Yancheng 224003 ,China)

Abstract :In this paper , A direct proof is presented for the sufficient and necessary condition of which the matrix equation $AX + XB = C$ has one and only one solution . Another sufficient and necessary condition is presented .

Keywords :Matrix equation ; eigenvalue ; eigenvalue polynomial

(上接第 37 页)
应用。

参考文献：

[1] 赵育 . 日本的生物降解塑料[J]. 化工新型材料 ,1999 (2) :3 ~ 5 .
[2] 俞昊 . 生物可降解聚酯纤维进展[J]. 合成纤维 ,1999 (2) :16 ~ 29 .
[3] 刘志伟 . 国内外生物降解塑料标准化现状和动向[J]. 中国塑料 ,1999 (2) :7 ~ 11 .
[4] 王身国 . 可生物降解的高分子类型、合成和应用[J]. 化学通报 ,1999 (2) :31 ~ 35 .

The Development of Biodegradable Materials

JIANG Hao-ran

(Jiangsu Barling Chemical Co. , LTD. , Jiangsu Yancheng 224003 ,China)

Abstract :As environmental protection has been increasingly paid attention to , the development and application of biodegradable materials have also been paid attention to and developed . This article briefly explains the degradable principle of biodegradable materials , and introduces the types , structure , properties and applications of present relatively successful biodegradable materials .

Keywords :biodegradable materials ; macromolecule materials ; environmental protection