

聚乳酸降解机理及其方法探讨*

朱振宇, 骆光林, 任鹏刚

(西安理工大学印刷包装工程学院, 西安 710048)

摘要 可降解材料聚乳酸是一种高分子聚酯树脂, 在自然条件下可降解成二氧化碳和水, 对环境十分友好。凡是能引起酯键断裂的因素都可以使聚乳酸发生降解, 分析了聚乳酸间接降解的机理, 归纳了引起聚乳酸降解的因素, 并对聚乳酸的发展前景做了展望。

关键词 聚乳酸 共聚物 间接降解

Study on Degradation Mechanisms and Methods of Poly Lactic Acid

ZHU Zhenyu, LUO Guanglin, REN Penggang

(School of Printing and Packing Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Abstract Poly lactic acid is a kind of polyester. It can be degraded into carbon dioxide and water in nature, which do no harm to the environment. Its degradation is resulted from the cleavage of ester bond. The indirect degradation mechanisms of PLA are investigated. The factors affecting degradation are summarized. The development prospect of poly lactic acid is also discussed in the end.

Key words poly lactic acid, co-polymer, indirect degradation

聚乳酸 (PLA) 分子结构式如图 1^[1], 其中的酯键易水解, 能在体内或土壤中经微生物的作用降解生成乳酸, 代谢最终产物是水和二氧化碳, 所以对人体不会产生毒副作用, 使用非常安全。因此聚乳酸已经被应用于医学、药学等许多方面, 如用作外科手术缝合线、药物控制释放系统等等。它是美国食品药品监督管理局(FDA)批准可用作医用手术缝合线和注射用微胶囊、微球及埋植剂的合成高分子材料。然而由于 PLA 的聚合条件较苛刻, 工艺复杂, 价格较高, 限制了它在其它行业中的广泛应用。

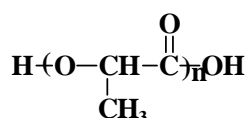


图 1 聚乳酸分子结构式

聚乳酸的生物降解性已经引起了人们得极大兴趣。聚乳酸及其共聚物以其良好的生物相容性、生物降解性、合成原料来源广泛及力学性能优异等优点成为可完全降解材料的首选, 相信随着合成技术的提高及应用范围的扩大, 价格问题不再是阻碍 PLA 使用的主要因素。目前对于 PLA 的合成研究较为广泛, 而对其降解机理的探讨相对较少, 为此, 本文对聚乳酸的降解机理进行了系统讨论。

1 聚乳酸的降解机理

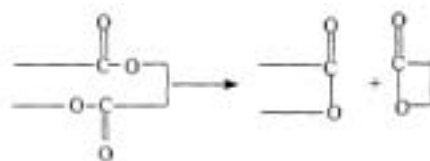
聚乳酸的降解, 从物理角度考虑, 有非均相和均相降解两种机制, 即降解反应是仅发生在聚合物表面, 还是在整个聚合物内发生; 从化学角度看, 存在三种机制^[2]: 疏水性聚合物通过主链上不稳定键的水解变成低分子量、水溶性分子;

不溶于水的聚合物通过侧链基团的水解、离子化或质子化, 变成水溶性聚合物; 不溶于水的聚合物被水解掉不稳定的交联链变成可溶于水的线型聚合物。在聚丙交酯(聚乳酸)的降解过程中可能存在着分子内、分子间的酯交换反应, 热解消除反应。反应前期, 以降解反应为主, 主要包括分子

内酯交换反应(反咬)(Intramolecular Transesterfication, Back-biting)、分子内酯交换反应 (Intramolecular Transesterfication)、分子间酯交换反应 (Intermolecular Transesterfication) 和热解消除反应 (Pyrolytic elimination) (图 1-a, 图 1-b, 图 1-c, 图 1-d) 随着反应的进行, 因聚乳酸降解会产生丙交酯单体, 从而会出现丙交酯的加成反应 (图 1-e), 此反应也是一个可逆反应。



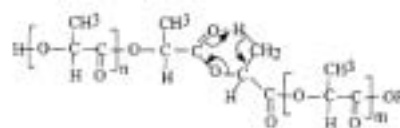
a 分子内酯交换反应(反咬)



b 分子内酯交换反应



c 分子间酯交换反应



d 热解消除反应

*西安理工大学基金资助项目 (104-220506)

朱振宇: 男, 1982年生, 西安理工大学 2004 级研究生 E-mail: zhuzhenyu_1982@hotmail.com

碍了它的应用。目前,其主要用于高附加值的医用材料,还未能广泛应用于其他行业。因此,今后聚乳酸研究的重点是多途径的研究聚乳酸的直接合成,降低其生产成本;根据实际需要调节聚乳酸的吸水性及降解速率;通过分子设计合成具有不同组成和特定结构的聚乳酸及其共聚物,研制无毒、高活性、反应条件温和和可控聚合物分子量及分布的催化剂,尤其是活性聚合催化剂。相信在不久的将来,随着对聚乳酸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的降低,聚乳酸作为生物可降解材料在食品工业、包装等方面的应用将会越来越广泛。

参考文献

- 1 王勤,张娟.应用化学,1994,11(1):76
- 2 林建平,吴礼光,张林等.功能高分子学报,1996 9(4):631
- 3 任建敏,邵全明,王缚鲲等.第三军医大学学报,2002,24(8):995
- 4 Hyon S H, Yoshito I S. *Biomaterials*, 1997, 18:1503
- 5 Kari H, Jukka V. *Macromoleculars*, 1997, 30: 373
- 6 严冰,赵耀明.合成纤维,2000,29(3):16
- 7 Vert M, Mauduit J and Li S M. *Biomaterials*, 1994, 15:1209
- 8 Fukuzaki H, Yoshida M, Kumakura M. *Polymer*, 1990, 31(10):2006
- 9 Fischer E W, Penning J P, Van der Werff H, et al. *Polymer*, 1990, 23: 347