

文章编号:1673-9981(2010)04-0762-03

生物基材料聚乳酸研究进展*

罗时荷, 邹丽花, 彭美婷, 毛超旭, 洪文坤, 薛福玲, 霍景沛, 汪朝阳*

(华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006)

摘要:综述了聚乳酸类材料的产业化与功能化研究进展,并结合本课题组利用氨基酸等天然功能分子直接熔融改性聚乳酸的部分成果,指出进一步利用生物资源改性聚乳酸具有重要意义。

关键词:生物基材料;聚乳酸;产业化;功能化改性;生物资源

中图分类号: O636.9; TQ323.4

文献标识码: A

目前,传统的有机高分子材料大部分是石油基产品,其利用的是不可再生资源且使用后的废物几乎不具备降解性,这造成了一系列的环境问题。所以,在全球气候变化严重影响着人类生存和发展的背景下,以低能耗、低排放、低污染为基础的低碳发展,日益成为全球热点和世界潮流,特别是利用再生的生物资源为原料生产的生物能源及生物基材料逐渐受到人们的关注^[1]。

所谓生物基材料,通常是指用可再生原料通过生物转化获得生物高分子材料或单体,然后进一步聚合形成的高分子材料。目前,这些材料包括聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、二氧化碳共聚物(PPC)、聚乙醇酸(PGA)、聚乳酸(PLA)、聚酰胺(PA)、聚氨酯(PUR)、聚氨基酸以及淀粉基材料等。它们的应用很广泛,可用于医药用材料、包装材料、食品添加剂、纤维、工业塑料、生物传感器及电子元件等^[2-3]。其中,PLA作为一种重要的环境友好的生物基材料,对于节能减排、低碳材料开发具有重要意义。

1 聚乳酸生物基材料的特性

PLA作为目前使用量最大的生物基材料,其由乳酸聚合而来,乳酸则来源于微生物发酵,发酵过程

不产生二氧化碳;在微生物、水等的作用下,PLA在土壤中可以彻底分解成CO₂和H₂O,这些最终产物会再次回到光合作用的过程中,成为合成淀粉的初始原料^[4-5]。所以,PLA符合目前环境友好、可再生的低碳原则,是一种成功的低碳材料^[3]。

不仅如此,PLA是继PGA之后第二类经美国食品和药物管理局(FDA)批准,可用于人体的可降解聚合物材料,在人体内代谢的最终产物亦是CO₂和H₂O,中间产物乳酸也是体内正常糖代谢的产物,对人体不会造成任何的伤害,不会在重要器官聚集,具有优异的可生物降解吸收的性能。因此,PLA被广泛应用于生物医用高分子领域中,如手术缝合线、药物控释载体、骨科固定材料、组织工程支架及眼科填充材料等^[4-5]。PLA具有的其他优越性能,也使其在通用高分子材料领域中大有用武之地^[4]。

2 聚乳酸材料的产业化进展

PLA具有广阔的应用前景,但其高昂的合成成本一直是制约其迅速规模化应用的瓶颈,因此聚乳酸材料的产业化至关重要。虽然PLA的研究可以追溯到20世纪30年代,当时著名高分子化学家Carothers对PLA进行了合成研究,但PLA的产业化直到1994年才由日本岛津公司和钟纺公司联合

收稿日期:2010-10-15

*基金项目:广东省自然科学基金(5300082);国家自然科学基金(20772035)

作者简介:罗时荷(1986—),女,江西萍乡人,硕士研究生。

开发成功.通过压轧 PLA 材料可以被制成透明的、机械性能良好的纤维、薄膜、容器及镜片等^[4-5].2004年日本三井公司也建成了年产 500 t 的 PLA 工厂,其产品主要用于一次性餐具等领域中.

目前,世界 PLA 生产能力约 20~25 万 t/a.其中,美国 Nature Works 公司在美国建成了 14 万 t/a 聚乳酸生物降解塑料装置,约占世界总产能的 40%^[6].作为拥有世界上最大的 PLA 生产装置的美国 Nature Works 公司,其销售的聚乳酸塑料的价格在美国市场已经与传统的石油产品价格相当,实现了生物基塑料 PLA 真正代替石油产品的低碳、节能、环保目标.该公司还计划在 2013~2028 年期间对生产原料进行转型,采用纤维素如秸秆等废弃农作物为原料,并实现工业化^[1-3].同时,帝人公司与美国 Nature Works 公司合资于 2009 年在亚洲建立了万吨级的 PLA 生产线.此外,巴斯夫正在新建一条生产规模为 6 万 t/a 的工厂,2010 年产能将达 7.5 万 t;荷兰普拉克公司也准备在亚洲泰国建立万吨级的生产线^[6].

在国内,浙江海正生物材料股份有限公司采用中科院长春应用化学研究所技术建成的 5000 t/a 聚乳酸生产线于 2007 年 7 月投产,是目前国内唯一实现了规模化和商业化的 PLA 项目.另外,在建的还有上海同杰良生物材料有限公司和江苏九鼎集团的千吨级等其他生产线^[6].由河南飘安集团联合日立工业设备技术株式会社建设的 PLA 生产项目将于 2011 年开始正式投产,投产初期为年产约 1 万 t^[7].

3 聚乳酸材料的功能化进展

PLA 材料不仅在规模上不断产业化,使其成为通用高分子材料的可行性更进一步.同时,为了满足各种需求,特别是在生物医学领域的需求,其在结构及性能上不断向功能化方向发展.其中通过分子设计合成以聚乳酸为主的各类共聚物,通过各种功能化改性来改善聚乳酸的亲水性、降解性能及生物相容性,这些已成为 PLA 材料研究中的一个焦点.

α -羟基酸是共聚改性聚乳酸中最常见的有机分子之一,特别是最简单的乙醇酸(GA),其共聚所得脂肪族聚酯改善了 PLA 降解性能,作为生物降解材料能广泛应用于手术缝合线、药物缓释载体等生物医学领域中^[8].在国外有人用天然的 α -氨基酸重氮

化生成各种 α -羟基酸,并通过直接本体共聚法合成各种 α -羟基酸改性的 PLA,但目前该路线制备的 PLA 的重均分子量最高仅 2500^[9].国内有人对生物质资源 5-羟基乙酰丙酸作为羟基酸与乳酸的共聚进行了研究^[10].

氨基酸具有多个活性官能团,可以用来固定具有生物活性的分子,如蛋白质、糖类、多肽等,其支链可以与小肽、药物或交联剂等连接,促进细胞的黏附和生长.将氨基酸链段引入聚乳酸中,这将综合两类聚合物的优良性能,达到调节聚乳酸材料的降解性能和生物相容性的目的.本课题组^[11-12]围绕 α -氨基酸直接改性 PLA 也进行了一些工作,尝试了丙氨酸、苯丙氨酸、亮氨酸、甘氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、色氨酸等与 PLA 的直接熔融共聚,制备了系列药物缓释材料.

另外,天然的糖类、固醇类化合物等生物活性分子,不仅来源广泛且对多肽、蛋白质等具有较好的亲和性,对组织细胞也有较好的相容性,也能够有效改善 PLA 作为生物医用材料细胞亲和性不足等问题^[13].但是,目前的 PLA 改性方法通常为步骤冗长的丙交酯开环二步法,简便易行的乳酸直接熔融共聚法值得关注^[8-14].

4 结 语

随着低碳时代的来临,未来会有越来越多的生物资源应用于 PLA 材料的改性中,而且能量上的低耗性将使乳酸直接熔融共聚法得到重视,但目前的当务之急是熔融共聚机理的探索.

参考文献:

- [1] SHEN L, WORRELL E, PATEL M. Present and future development in plastics from biomass[J]. *Biofuels Bioprod Bioref*, 2010, 4(1): 25-40.
- [2] 陈国强. 生物基材料[J]. *中国基础科学*, 2009 (5): 90-95.
- [3] 陈国强, 陈学思, 徐军, 等. 发展环境友好型生物基材料[J]. *新材料工业*, 2010 (3): 54-62.
- [4] 汪朝阳. 直接熔融聚合法制备 D,L-聚乳酸类材料及其应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2003.
- [5] 汪朝阳, 李景宁, 赵耀明. 绿色化学通用教程[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
- [6] 陈庆, 刘宏. 三大生物降解塑料未来 5 年市场需求预测[J]. *塑料工业*, 2010, 38(2): 1-3.

- [7] 余华. 生物质可降解塑料的研究进展[J]. 湖南工业大学学报, 2009, 23(4): 94-98.
- [8] WANG Z Y, ZHAO Y M, WANG F, et al. Syntheses of poly(lactic acid-co-glycolic acid) serial biodegradable polymer materials via direct melt polycondensation and their characterization[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1): 244-252.
- [9] COHEN A N, KATZHENDLER J, KOLITZ M, et al. Preparation of new α -hydroxy acids derived from amino acids and their corresponding polyesters[J]. Macromolecules, 2008, 41(20): 7259-7263.
- [10] 张艳, 郭正虹, 程捷, 等. 可降解共聚酯聚(5-羟基乙酰丙酸-co-D, L-乳酸)的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(5): 8-11.
- [11] 汪朝阳, 侯晓娜. 氨基酸和乳酸共聚物的制备方法: 中国, ZL200710026220.1[P]. 2008-10-8.
- [12] YE R R, WANG Z Y, YANG K, et al. Synthesis and characterization of novel biodegradable material poly(lactic acid-co-tryptophane) [J]. Des Monomers Polym, 2010, 13(5): 415-426.
- [13] WANG Z Y, ZHAO H J, WANG Q F, et al. Synthesis of poly(D, L-lactic acid) modified by cholic acid via direct melt copolycondensation and its characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 117(3): 1405-1415.
- [14] WANG Z Y, LUO Y F, YE R R, et al. Synthesis of novel biodegradable material poly(lactic acid-trimesic acid) via direct melt copolycondensation and its characterization[J/OL]. J Polym Res, [2010-4-28]. <http://springer.lib.tsinghua.edu.cn/content/mw43101r4n3127p2/fulltext.pdf>.

Research progress in bio-based material polylactic acid

LUO Shi-He, ZOU Li-Hua, PENG Mei-Ting, MAO Chao-Xu, HONG Wen-Kun, XUE Fu-Lin,
HUO Jing-Pei, WANG Zhao-Yang

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The research progress in the industrialization and functionalization of PLA material are reviewed in this paper. Combined with our previous works on the modification of PLA by amino acids and other natural molecules via the direct melt copolycondensation, it is pointed out that it is significant to further make PLA modified by more biological resources.

Key words: bio-based materials; polylactic acid; industrialization; functionalization; biological resources