

可降解高分子材料的制备及其降解机理

王 凯 (安徽康菲尔检测科技有限公司, 安徽 合肥 230601)

摘要: 高分子材料作为材料家族的后起之秀, 给人类带来了极大的便利, 然而, 塑料和橡胶等高分子材料在自然条件下很难降解, 对环境构成巨大风险。在引进高分子生物降解材料降解机制的基础上, 分析了高分子生物降解材料的制备方法。

关键词: 可降解高分子材料; 制备; 降解机理

高分子材料具有结构灵活性、可调控性能、密度低、整体性能好等特点, 广泛用于工业生产和人们的日常生活。然而, 由于传统高分子材料的制备主要依靠石油化学材料, 而石油化学材料很难回收、使用寿命结束时难降解、浪费资源和污染环境, 因此开发新的可降解高分子材料不仅可以回收材料, 而且还可以工业生产中的应用。

1 可降解高分子材料简介及应用领域

1.1 可降解高分子材料的简介

可降解高分子材料是指能够以安全、可靠、经济且生理相容的方式在结构或功能上代替身体部分组织或器官功能, 且降解产物对机体无毒副作用的一种高分子材料。高分子聚合物降解过程是在特定条件下断开单个高分子的不同单元之间的连接, 主要涉及分子链裂解、解聚、侧基分裂等。根据外部降解因素, 高度降解分子材料可分为光、生物和环境降解材料。

1.2 可降解高分子材料的应用领域

可降解高分子材料可以在动物和人体中, 被降解为水和二氧化碳等无害物质, 并可随体内的循环系统排出体外, 对动物和人体无毒副作用。例如, 手术缝合、人造皮革和其他常用医疗用品的制造可大大减少术后并发症的发生。在农业领域, 可降解高分子材料也受到高度重视, 并且在提高土壤质量、防止虫害入侵、保护农产品和防腐方面处于有利地位。此外, 利用可降解高分子生产有机肥料可以很好地解决化肥过量的环境问题。包装和运输中最常用的高分子材料, 例如聚乙烯、聚氯乙烯, 自然降解需要很长时间才能完全分解, 因此塑料现在是对人类环境造成损害的主要原因。此外, 由于光降解和其他因素, 塑料产品被分解为微塑料, 成为影响人类健康的隐形杀手。这些微塑料进入生物体的细胞膜, 影响生物细胞的活动, 降低生物体的免疫力和生产力。如果这些被人类食用, 它们所含的微塑料可能对人体产生有害影响。在不影响环境的自然条件下可降解高分子材料是解决当前环境问题的重要手段。

2 可降解高分子材料的降解机理

近年来, 可降解高分子材料的开发大大减少了废弃物, 并有效地促进了国民经济的可持续发展。还对其降解机制进行了研究, 以便更有效地降解聚合物材料。主要降解机制包括生物、光、热以及溶剂降解等。

2.1 微生物降解

微生物降解是指使用聚合物材料作为养分的微生物在自然界中的生长, 在此过程中, 材料会被消耗, 直到它们消失。然而, 高分子材料的种类不同, 对微生物的选择性也不同, 因此, 物质降解率取决于温度、pH 值、微生物类型和含量等环境条件。此外, 高分子材料的结构对其微生物降解具有重要影响。其中, 含有亲水基团的高分子更有可能被水分子渗透, 从而促进微生物的黏附和增殖。因此, 与芳香族聚合物相比, 脂肪族聚合物的分子链运动能力更好, 更易降解。

2.2 光降解

当高分子材料结构中存在光敏基团 (如偶氮苯、螺吡喃和二乙基苯) 时, 它们的结构和性能可能会因光的影响而变化。在制备的结构中, 制备得到结构中含有偶氮苯丙烯酸结构的前端共聚物, 在 360nm 的紫外线以及 440nm 的可见光照射下发生降解。此外, 由于大多数高分子是疏水性的, 因此有利于吸附有机污染, 当其表面负载光催化剂时表现出较好的降解性能。将 TiO_2 负载在酸酐聚合物薄膜上, 研究其对氯酚和偶氮染料的降解作用, 结果表明, 制备的 TiO_2 酸酐聚合物具有优异的紫外光降解性能。

2.3 热降解

主要是通过热量破坏分子材料结构中的链段, 从而降低其相互作用的密度和强度。因此, 高分子长链中必须包含若干可裂解基团。合成了结构中含有可断裂缩醛键的环氧树脂, 并将其与碳纤维混合制备, 以获得可回收复合材料。在回收过程中, 环氧树脂通过酸处理有效地与碳纤维分离, 从而得到可再次回收利用的碳纤。

2.4 溶剂降解

是指将聚合物化合物溶解到适当的溶剂中, 并通过溶胀、裂解、解聚等进行反应, 最后将其转换为线性或低分子量化合物以供重复使用。以 $\text{AlCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$ 作为溶剂, 在不破坏烷基醚键的前提下, 配位 Al^{3+} 键使环氧树脂中的碳氮键发生断裂, 180℃ 下处理 6h 后, 环氧树脂的降解回收率最高可以达到 97.43%, 实现了环氧树脂复合材料的有效降解回收。

3 可降解高分子材料的制备

随着传统工业农业、现代电子产品和医疗材料等部门需求的增加, 生产、应用和加工等大量高分子产品的

生命周期造成环境压力越来越大。因此,开发新的降解高分子材料以取代传统材料已成为高分子材料应用中的一个紧迫问题。目前,常见的高分子材料分为两类。生物基可降解高分子,即以树脂形式存在的天然聚合物,如木质素、淀粉、纤维素、壳聚糖以及植物纤维;合成型可降解高分子,即通过化学合成的方法制备的,能够在生物酶、紫外光以及适当酸碱度、湿润度等条件下进行降解的高分子材料。在实际生产应用中,应根据材料的应用范围、性能和技术要求选择适当的制备改性方法。

3.1 生物基可降解高分子

可降解高分子材料无毒,具有生物相容性,在某些情况下具有全部降解性,并且对环境无害。但是,由于强度有限和耐热性低,实际应用需要改性。

3.1.1 淀粉基可降解材料

淀粉是一种可再生、无毒性和完全生物降解的天然原料,来源多样,易于获取,通常用作食品包装、造纸、应用材料等。目前,硫酸盐木质素与多种聚合物共混制备的热塑性复合材料已得到广泛的研究。木质素/聚乙烯复合材料在水、酸性溶液、碱性溶液和土壤等不同环境中的稳定性和降解性能的研究。但是结晶性不好,需要提高耐热性能。

3.1.2 木质素基可降解材料

木质素作为一种天然高分子材料,是陆生植物的主要组成部分。对由硫酸盐木质素和各种聚合物混合制成的热塑性复合材料进行了深入研究。木质素/聚乙烯复合材料在水、酸、碱性溶液、土壤等不同环境下稳定性和降解特性。结果表明,木质素与聚合物的关系对木质素/聚合物复合材料的分解有重要影响;在这种情况下,当木质含量在30%~80%之间时,复合材料降解最为精确,其容量在100%~33%之间。该研究提出了延长木质素/聚合物复合材料生命周期的新方法。

3.1.3 纤维素基可降解材料

纤维素基可降解材料是一种高活性的纤维素生物高聚物,其结构中含有大量-OH,可通过酯化、醚化和氧化等各种反应进行化学改性,同时提供新的性能。低分散、密度可变的纤维素聚合物是通过自由基合法将聚丙烯酸丁酯接枝到其侧链上。纤维素聚合物的降解方法有两种:主链裂解和侧链分离,分解过程中可由接枝控制降解速率,因此可应用于药物释放和缓释。

3.1.4 壳聚糖及多糖类

壳聚糖、纤维素和木质素是自然界中非常丰富的天然聚合物,没有毒性、可再生性、生物相容性和生物降解性。另一方面,在传统的壳聚糖结构中,与结晶或半结晶结构之间也存在强有力的氢键,这些结构更加脆性和刚性,因此发生了改性。通过溶液共混法制备了醋酸纤维素/壳聚糖复合膜,可实现较高的降解率和抗菌活性,同时提高复合膜的力学性能。结果表明,当壳聚糖含量为10%,降解率增加50.14%时,复合薄膜的力学性能是最佳的。

3.2 合成可降解材料

合成可降解材料具有材料容易获取、来源广泛、成本低等优点,但物理性能较低。因此,化学合成可降解材料的提供了一种具有分解能力,同时具有较强的机械和热强度。最常见的降解合成聚合物包括聚乳酸、聚酯、聚乙烯、环氧树脂等,并且必须根据材质的范围选择和设计。

3.2.1 聚乳酸可降解

主要来源于玉米、小麦、甜菜、土豆等天然植物,是以乳酸为主要原料的发酵绿色原料。在自然条件下,它可以完全分解为水和二氧化碳,没有有害生物,没有环境污染等,复合材料采用单步共混工艺制备。以聚乳酸、聚(3-羟基丁酸)和纤维素纳米晶为原料制备了聚乳酸基材料。研究表明,添加纤维素后,材料热解温度从13℃降至17℃,降解过程更容易实施。

3.2.2 聚酯可降解聚合物

聚酯具有良好的力学性能和生物相容性,其结构中存在不饱和键。聚酯分子链段可以通过有效的方法进行分解,达到材料降解的目的。首先以 ϵ -己内酯、乙交酯和D,L-丙交酯为单体,甘油为引发剂,合成了不同分子量的聚酯三元醇。然后,将所得的聚酯三元醇添加到聚氨酯体系中,得到聚氨酯胶粘剂。聚氨酯胶粘剂具有较好的粘接强度、抗压强度和降解性能。无填料聚酯降解速度较快,140天后降解率为5.0%。这种材料可以取代聚甲基丙烯酸甲酯作为骨胶。

3.2.3 聚乙烯可降解聚合物

聚乙烯具有良好的机械性能和耐腐蚀性。它是世界上使用最广泛的聚合物材料。然而,传统聚乙烯材料的降解性能较差,造成了很大的环境污染。因此,可降解聚乙烯材料已成为聚乙烯研究的热点。采用烯烃转移聚合法合成了含邻酯基的可降解聚乙烯共聚物。共聚物加氢后得到的半结晶聚乙烯材料可以溶解在热有机溶剂中,也可以在污水活性污泥中微生物的催化下进行生物降解。这种聚乙烯材料可以用作生物医学或纳米材料的快速释放载体。

4 结语

随着人们生活水平的提高,对食品、衣服、住房和交通的需求很高。但是,人们的生活质量受到塑料污染、农药残留和现实生活中医疗用品不足的影响。尽管这是一种可降解高分子材料材料可以在一定程度上解决这些问题,但存在一些问题,例如产品制造成本高、性能对可降解高分子的影响以及难以满足使用要求。因此,具有可降解高分子材料具有广阔的前景。

参考文献:

- [1] 李龙. 基于可降解材料的食品包装防油纸的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2019.
- [2] 卢雨. 林蛙皮胶原/壳聚糖复合海绵的制备及性质 [J]. 中国组织工程研究, 2019(05).