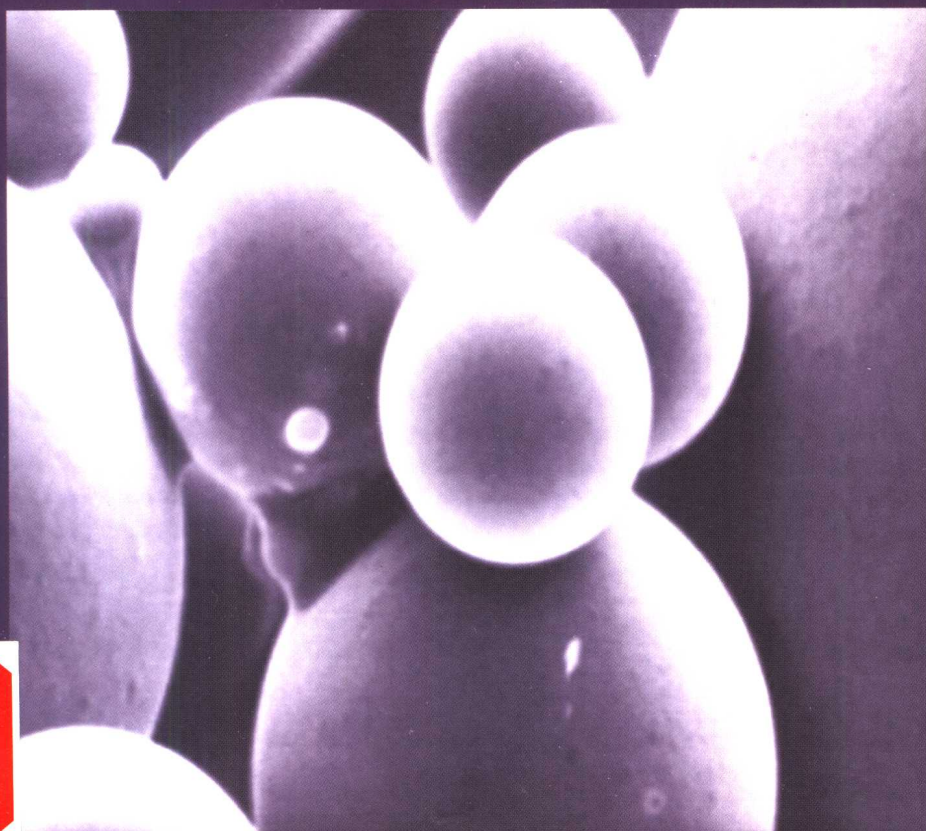


生物医用材料系列

可降解 与吸收材料

任 杰 编著



化学工业出版社

现代生物技术与医药科技出版中心

生物医用材料系列

可降解与吸收材料

任 杰 编著

化学工业出版社

现代生物技术与医药科技出版中心

·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

可降解与吸收材料/任杰编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 9
(生物医用材料系列)
ISBN 7-5025-4800-9

I. 可… II. 任… III. 生物医学工程-工程材料
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 085486 号

生物医用材料系列
可降解与吸收材料

任 杰 编著

责任编辑: 杨燕玲

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 凌亚男

封面设计: 潘 峰

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
现代生物技术与医药科技出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 19¼ 字数 477 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4800-9/Q · 70

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

德国化学家 H. Staudiger 于 1932 年提出大分子这个概念, 之后的 70 多年, 合成高分子材料有了飞跃的发展。其间 K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合理论的诞生促进了聚乙烯、聚丙烯的大量工业化生产; W. H. Carothers 的缩合聚合理论的提出, 使杜邦公司生产的尼龙面世……高分子材料已经渗透到国民经济和生活各个领域。合成高分子材料已与钢铁、木材及水泥并列为材料领域的四大支柱。

进入 21 世纪, 一场以节省与合理利用资源、能源, 优化人类生存环境的新工业革命已经到来。石油资源的短缺促使人们对利用地球上有限的不可再生的石油资源来合成高分子材料的传统做法予以重新审视; “白色污染” 的困扰对传统的不可降解的高分子包装材料提出了新的挑战; 缓释药物制备、组织工程等新的生物医学技术的不断诞生也对传统的生物医用材料提出了新的要求。这样, 一类来源于可再生资源 (如农作物) 并且能被环境或人体降解与吸收的高分子材料便应运而生, 成为高分子材料家族中一颗璀璨的新星, 并已越来越多地引起各国政府、科学家与企业的关注。

笔者结合自己多年来教学与科研的体会, 在参阅大量文献资料的基础上, 编写了本书, 旨在把将在新世纪与我们生活息息相关的一类新型高分子材料——“可降解与吸收高分子材料” 介绍给读者。本书对可降解与吸收材料的发展概况, 与一般聚合物材料异同, 各类可降解材料及其复合体系的制备、性能特点、降解机理及其评价方法, 在生物医用、农业、包装等领域的应用以及国内外有关标准等作了较翔实的阐述。

本书第 1 章、第 2 章、第 4 章、第 7 章、第 8 章及附录由任杰编写, 第 3 章、第 5 章、第 6 章由滕新荣编写。此外, 洪海燕、杨爽、张乃文、周新宇、廖文俊、陈云华、田征宇、王秦峰、刘艳等研究生参与了资料的收集及整理等工作, 为本书的编写付出了辛勤的劳动, 在此一并表示衷心的感谢。

由于编者的知识水平及掌握文献的程度有限, 加之可降解与吸收高分子材料的迅速发展, 一些新的知识与成果在书中可能未完全得以反映, 书中的疏漏之处, 敬请读者不吝指正。

任 杰
2003.8 于同济园

内 容 提 要

生物可降解与吸收材料是近年来材料研究应用的重点和热点之一，本书介绍了这一高新领域的有关技术。内容包括：生物可降解聚合物与一般聚合物的比较、典型的天然生物可降解材料、典型的合成类生物可降解材料、生物可降解多相聚合物、聚合物材料的降解机理、可降解与吸收材料在医学领域的应用、可降解与吸收材料在农业/包装等领域的应用等。

本书资料丰富、取材新颖、实用性强，可供生物医用材料、环境材料科研、生产人员和相关领域的应用者参考使用。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 概念	2
1.1.1 降解性高分子材料概念	2
1.1.2 生物降解高分子材料的概念	2
1.2 生物降解高分子材料的发展简史及应用	2
1.2.1 生物降解高分子材料的发展简史	2
1.2.2 生物降解高分子材料的应用	3
1.3 降解高分子材料的分类	7
1.3.1 降解性高分子材料按降解机理分类	7
1.3.2 降解性高分子材料按来源分类	7
1.4 高分子材料降解的机理	9
1.4.1 降解形式	9
1.4.2 生物降解	9
1.4.3 光降解.....	11
1.5 影响高分子材料降解的因素.....	11
1.5.1 高分子结构的降解性.....	12
1.5.2 高分子主链的降解性.....	12
1.5.3 共聚物的生物降解性.....	13
1.5.4 共混物的生物降解性.....	13
1.6 生物降解性能的评价方法.....	14
1.6.1 实验评价方法.....	14
1.6.2 因试验标准不同形成的评价方法.....	14
参考文献	15
第 2 章 生物可降解聚合物与一般聚合物的比较	16
2.1 常见的合成聚合物.....	16
2.1.1 简介.....	16
2.1.2 分类、性能及应用.....	16
2.1.3 通用塑料.....	17
2.1.4 工程塑料.....	19
2.1.5 其他聚合物材料.....	26
2.1.6 后处理.....	27
2.2 生物可降解聚合物.....	29
2.2.1 生物可降解高分子材料的主要种类.....	29
2.2.2 处理.....	30

2.2.3 生态平衡.....	31
2.3 生物可降解聚合物的问题.....	32
2.3.1 价格.....	32
2.3.2 材料的不利性质.....	33
2.4 生物可降解聚合物的优点.....	35
2.4.1 一般优点.....	35
2.4.2 市场地位.....	35
参考文献	39
第3章 典型的天然生物可降解材料	40
3.1 淀粉及其衍生物.....	40
3.1.1 天然淀粉的结构与性能.....	40
3.1.2 热塑性材料中的改性淀粉和添加剂.....	46
3.1.3 淀粉衍生物.....	55
3.2 纤维素衍生物.....	57
3.2.1 纤维素酯.....	59
3.2.2 纤维素醚.....	62
3.2.3 再生纤维素.....	64
3.2.4 纤维素及其衍生物的生物降解.....	65
3.3 甲壳素与壳聚糖.....	66
3.3.1 甲壳素的来源与性质.....	66
3.3.2 甲壳素和壳聚糖的改性.....	66
3.3.3 甲壳素和壳聚糖的应用.....	67
3.4 多肽.....	68
3.4.1 胶原蛋白.....	68
3.4.2 白明胶.....	68
3.4.3 蜘蛛丝.....	69
参考文献	69
第4章 典型的合成类生物可降解材料	72
4.1 脂肪族聚酯.....	72
4.1.1 简介.....	72
4.1.2 降解机理.....	74
4.1.3 聚酯的结构与性能(生物降解性)的关系.....	75
4.1.4 聚酯的合成.....	76
4.1.5 脂肪族聚酯应用.....	81
参考文献	82
4.2 聚乙醇酸.....	83
4.2.1 乙醇酸合成与提纯.....	84
4.2.2 聚乙醇酸.....	87
4.2.3 聚乳酸/聚乙醇酸共聚物	90
4.2.4 聚乙醇酸的其他共聚物.....	93

4.2.5 存在的问题与展望	95
参考文献	95
4.3 聚乳酸	96
4.3.1 概述	96
4.3.2 聚合物合成的单体	98
4.3.3 乳酸的合成	99
4.3.4 聚合物聚合方法	101
4.3.5 聚乳酸及其共聚物的性能	105
4.3.6 加工	109
4.3.7 应用	109
4.3.8 材料价格降低的条件	110
4.3.9 展望	113
参考文献	113
4.4 聚羟基丁酸酯及其共聚物	114
4.4.1 生物合成	115
4.4.2 现有的发酵技术	119
4.4.3 聚合物的分离和纯化	121
4.4.4 基因技术的发展及前景	122
4.4.5 PHB 和 P (3HB-co-3HV) 的化学合成	123
4.4.6 微观结构和成分的研究	124
4.4.7 力学性能	127
4.4.8 加工	128
4.4.9 生物降解	128
4.4.10 Biopol® 系列产品的性能概述	130
参考文献	131
4.5 聚酸酐	136
4.5.1 聚酸酐的发展历史	137
4.5.2 聚酸酐作为药物控制释放材料的独特性能	138
4.5.3 聚酸酐的分类	138
4.5.4 聚酸酐的制备方法	144
4.5.5 聚酸酐的性能和表征	146
4.5.6 聚酸酐控释制剂的制备工艺	147
4.5.7 聚酸酐的降解和溶蚀	147
4.5.8 聚酸酐在临床医疗中的应用	149
4.5.9 聚酸酐的发展方向	150
参考文献	150
4.6 聚磷腈	151
4.6.1 合成和制备	151
4.6.2 聚磷腈的结构特性	152
4.6.3 生物降解聚磷腈	153

4.6.4	聚磷腈的降解	154
4.6.5	生物降解聚磷腈的药物缓释应用	157
	参考文献	162
4.7	氨基酸类聚合物	163
4.7.1	氨基酸的合成	164
4.7.2	氨基酸类聚合物的优点	164
4.7.3	氨基酸类聚合物的结构	164
4.7.4	氨基酸类聚合物的分类	164
4.7.5	氨基酸类聚合物的制备方法	166
4.7.6	各种制备方法的比较	169
4.7.7	氨基酸类聚合物的优良性能	169
4.7.8	氨基酸类聚合物的发展前景	175
	参考文献	176
第5章	生物可降解多相聚合物	178
5.1	生物可降解合金和填充体系	178
5.1.1	非商业化产品	178
5.1.2	改性淀粉作为商业共混物的组分之一	179
5.2	非生物降解体系	180
5.2.1	转化淀粉和乙烯-丙烯酸共聚物的二元混合物和改性混合物	181
5.2.2	商用母粒和填料	189
	参考文献	192
第6章	聚合物材料的降解机理	194
6.1	化学降解	195
6.1.1	氧化降解	195
6.1.2	臭氧降解	196
6.2	物理化学降解	199
6.2.1	光降解	199
6.2.2	热降解	209
6.3	生物降解	218
6.3.1	概述	218
6.3.2	生物降解特点	219
6.3.3	酶与生物降解性	225
6.4	生物可降解材料的评价方法	227
6.4.1	生物降解分析方法	227
6.4.2	生物降解试验方法	228
6.4.3	影响生物降解测试方法的因素	228
6.4.4	生物降解材料的评价标准化	229
	参考文献	231
第7章	可降解与吸收材料在医学领域的应用	232
7.1	在组织工程中的应用	234

7.1.1 组织工程简介	234
7.1.2 组织工程细胞外基质材料的要求	235
7.1.3 可降解生物材料的分类及其在组织工程中的应用	236
7.2 在药物控释体系中的应用	240
7.2.1 天然类高分子降解材料	241
7.2.2 合成类生物降解高分子材料	242
7.3 在骨科领域中的应用	249
7.3.1 骨折内固定材料	249
7.3.2 骨与软骨组织工程	252
7.4 在外科手术缝合线中的应用	256
7.4.1 医用缝合线的要求	256
7.4.2 医用缝合线材料的特点	256
7.4.3 医用缝合线的分类	257
参考文献	260
第8章 可降解与吸收材料在包装、农业等领域的应用	263
8.1 可降解塑料	263
8.1.1 光降解塑料	264
8.1.2 生物降解塑料	266
8.2 可降解塑料在包装材料中的应用	268
8.3 可降解塑料在农业中的应用	270
8.3.1 农用地膜	270
8.3.2 农药控制释放基材	271
8.4 可降解塑料在渔业中的应用	272
8.4.1 鱼网	272
8.4.2 海苔养殖网	273
8.4.3 网笼鱼具	273
8.5 可降解塑料在高吸水材料方面的应用	273
8.6 可降解塑料在玩具、文体用品等方面的应用	275
8.7 可降解纤维及其应用	276
8.7.1 天然高分子及其衍生物纤维	276
8.7.2 微生物合成高分子纤维	278
8.7.3 化学合成高分子纤维	279
参考文献	281
附录 国内外可降解与吸收材料部分标准	283

第1章 绪 论

人口膨胀、资源短缺、环境恶化是当今社会发展面临的三大问题。随着高分子材料工业技术的迅速发展,其用途已渗透到国民经济各部门以及人民生活的各个领域,已和钢铁、木材、水泥并列成为四大支柱材料。聚合物工业蓬勃发展的同时也导致了环境污染的加剧,引起了人们对聚合物废料处理的关注。目前全世界每年生产塑料约1.4亿吨,用后废弃的大约占生产量的50%~60%。它们对环境的污染、对生态平衡的破坏已引起了社会极大的关注。

废塑料的处理以掩埋和焚烧为主,但这两种处理方法会产生新的有害物质。对此,一些国家实行了3R工程,即减少使用(Reduce)、重复使用(Reuse)和回收循环(Recycle)。但对一些回收困难、不宜回收或需要追加很大能量才能回收的领域(如食品包装、卫生用品),实施3R工程很困难,而如果使用生物降解材料则十分有利。为此,高效的塑料回收利用技术和降解塑料的研究开发已成为塑料工业界、包装工业界发展的重要发展战略,而且成为全球瞩目的研究开发热点。

降解塑料是塑料家族中带降解功能的一类新材料,它在用前或使用过程中,与同类普通塑料具有相当或相近的应用性能和卫生性能,而在完成其使用功能后,能在自然环境条件下较快地降解成为易于被环境消纳的碎片或碎末,并随时间的推移进一步降解成为 CO_2 和 H_2O ,最终回归自然。

生物降解高分子材料,亦称之为“绿色生态高分子”,是指在一定条件下,能在微生物分泌酶的作用下而分解的材料。其主要有两方面的用途①利用其生物可降解性,解决环境污染问题,以保证人类的可持续发展。当前,世界高分子材料产量已超过1.4亿吨,使用后产生的不可自然分解的废弃物对环境造成了极大的威胁,大量的高分子材料被废弃,变成污染源,它们不仅大煞风景,而且还造成地下水及土壤污染,妨碍动植物生长,危及人类健康和生存。传统的方法是回收集中焚烧、掩埋或再生利用,20世纪90年代初世界上许多大城市用于处理固体废物的垃圾填埋场已被用完,一些发达国家开始向落后国家出口垃圾,但所有这些都没有彻底解决污染问题,只有生物降解高分子材料才能从根本上解决废弃物所造成的环境问题。②利用其可降解性和吸收性,用作生物医用材料。这类材料可在生物体内分解,参与人体的新陈代谢,并最终排出体外。生物降解高分子的研究初期多集中于部分降解的可崩型高分子材料,现已逐渐被否定。目前生物可降解高分子材料的基本特征是在自然界能完全生物降解。美国、日本、德国等发达国家都先后制定了限用或禁用非降解塑料的法规,不少国家还制定了生物可降解高分子材料的研究开发计划和措施。我国的北京大学、同济大学、中国科学院化学所、中国科学院成都有机所等单位也开展了这方面的研究,由于成本、技术、投入等因素的制约,虽然对生物降解高分子材料已有研究和试用,但对其开发和应用,尤其是工业化集成技术的形成还亟待解决。

人们期盼着不久的将来,从环境保护和资源有效利用两个方面来开展生物降解高分子的研究和开发,为人类的可持续发展打下必不可少的材料技术基础。

1.1 概念

1.1.1 降解性高分子材料概念

降解性高分子材料是相对于通用高分子材料而言的，广义上认为，材料在使用废弃后，在一定条件下会自动分解而消失掉。准确地说，降解性高分子材料是指在特定的环境条件下，其化学结构发生显著变化并造成某些性能下降的能被降解的材料。

1.1.2 生物降解高分子材料的概念

凡不造成地球生态环境破坏的材料均可称为可循环材料。可循环材料有许多种，现最受人们重视发展的材料为生物降解高分子材料。广义上认为，生物降解高分子材料 (biodegradable polymeric materials) 是指在一定的条件下、一定的时间内能被细菌、霉菌、藻类等微生物降解的高分子材料。真正的生物降解高分子在有水存在的环境下，能被酶或微生物水解降解，从而高分子主链断裂，相对分子质量逐渐变小，以致最终成为单体或代谢成 CO_2 和 H_2O 。

目前，国内外生物降解高分子材料的研究开发已取得了不小的进展，但在发展中也存在不少问题。生物降解是一个自然分解过程，在自然环境中通过微生物的作用，有机物转化为简单的化合物、矿物质，重新参与自然循环。生物降解过程复杂、试验评价困难，至今没有统一的定义，现列举几个有代表性的定义。

依据美国材料和测试协会 (ASTM) 的定义：生物降解高分子材料是在细菌、真菌、藻类等自然界存在的微生物作用下发生化学、生物或物理作用而降解或分解的材料。

日本生物降解塑料协会的定义：生物降解高分子材料是在自然界中微生物作用下能分解成对环境无不良影响的低分子化合物的材料。

理想的生物降解塑料是一种具有优良的使用性能、废弃后可被环境微生物完全分解、最终被无机化而成为自然界中碳素循环的一个组成部分的高分子材料。

1.2 生物降解高分子材料的发展简史及应用

1.2.1 生物降解高分子材料的发展简史

对降解性高分子材料的研究可追溯到 20 世纪 30 年代，当时由美国高分子化学家 W. H. Carothers 和日本油墨公司研制的低相对分子质量脂肪族聚酯具有生物降解性。但真正对降解性高分子材料的研究开始于 70 年代。自 70 年代开始特别是 80 年代以来，世界各国纷纷投入大量人力、物力致力于降解性高分子材料的研究开发，迄今在许多方面取得的进展令人鼓舞。英国 ICI 公司的“Biopol”、意大利 Novamont 公司的“Mater-Bi”和美国 Warner Lambert 公司的“Novon”等产品率先商品化，使人们看到了降解性高分子材料工业化的曙光。据估计，目前世界降解性高分子材料的产量已达 300 万吨左右。在将来的几十年里，降解性高分子材料将会取得长足发展，成为高分子工业不可分割的部分。

国外主要生产降解塑料的国家有美国、日本、德国、意大利、加拿大、以色列等国家，生产的品种有光降解、光-生物降解及完全生物降解塑料等。近年来国外各类降解塑料有了不同程度的进展，光降解技术较为成熟，而生物降解塑料的研究开发最为活跃。当前全世界完全生物降解塑料年产量约 3 万吨，据有关方面统计，美国、西欧、日本的生物降解塑料产

量由 1996 年的 1.4 万吨增加到 2001 年的约 7 万吨, 1996~2001 年年均增长率为 35%。其中美国的产量和消费量占 50% 以上, 西欧占 1/3。目前, 在生物降解塑料市场占有主导地位的公司有巴斯夫、陶氏化学、杜邦、伊士曼等公司。

国际上光降解塑料的生产和应用已有 10 多年历史, 生物降解塑料, 尤以淀粉添加的生物降解塑料近年来发展迅速。据 Freedonia 公司报告, 美国降解塑料制品的销售量 1987 年为 23 万吨, 1989 年为 83 万吨, 2000 年达到 300 万吨; 加拿大降解型塑料制品的销售量 1989 年为 5 万吨, 2000 年达 20 万吨。另据美国 Structure Analysis & Surveys 在 20 世纪 90 年代初调查, 在欧洲和日本, 降解塑料的发展将更快, 当时预计到 1995 年, 美国在世界降解塑料中的市场占有率从 1990 年的 60% 降至 41%, 而欧洲将从 38% 升到 53%, 日本从 2% 上升至 6%。

从降解塑料的种类分析, 在北美地区, 1989 年降解塑料总销售量 88 万吨, 其中生物降解塑料为 16 万吨。当时预测至 2000 年, 降解塑料总需求达 320 万吨, 其中生物降解塑料为 110 万吨, 光降解塑料为 105 万吨, 光-生物降解塑料为 90 万吨, 其他降解塑料为 15 万吨, 1994~2000 年年平均增长率生物降解塑料为 7.1%, 光降解塑料为 9.6%, 光-生物降解塑料为 11.2%, 其他降解塑料为 5.3%。据此预测光-生物降解塑料增长将是最快的。

从降解塑料应用领域分析, 北美 1989 年降解塑料总销售量的 88 万吨中, 最大量的是用于包装, 达 76 万吨, 包括包装袋类 56 万吨 (其中垃圾袋 47.5 万吨, 购物零售袋等 8.5 万吨), 饮料罐提环 10.5 万吨, 其他包装 9.5 万吨。其他有无纺织 (卫生用) 5.5 万吨, 农业用 2.5 万吨, 其他领域 4 万吨。当时预测至 2000 年, 包装用量达 248 万吨, 无纺布为 30 万吨, 农业用 16 万吨, 其他 26 万吨。1989~1994 年, 包装用年平均增长率为 16.2%, 无纺布为 21.4%, 农业用 22.9%, 其他领域为 20.1%。1994~2000 年年平均增长率, 在包装方面为 7.5%, 无纺布为 12.9%, 农业用 14.8%, 其他领域 17.3%。

我国在这方面的研究开发也较早, 始于 20 世纪 70 年代, 但在 90 年代以前基本上没取得大的进展。为此, 国家将降解高分子材料的开发列入了国家“八五”及“九五”重点科技攻关计划, 在一些方面已经取得了一定进展。

国内除合成型光降解、完全生物降解塑料外, 降解塑料的研发进程与世界同步, 技术水平和世界先进水平接近或相当。其中淀粉细化、疏水改性技术和淀粉高填充等技术已拥有自主知识产权。据不完全统计, 我国目前从事降解塑料研发的单位有 100 多家, 部分形成了产学研结合的开发体系。天津丹海股份有限公司是国家计委批准的降解塑料产业化示范工程项目, 已形成 3 万吨/年母料、3 万吨/年制品的生产能力, 是亚洲最主要的降解塑料生产基地, 其产品出口到日本、澳大利亚等国。其技术建立在“八五”国家攻关基础上, 拥有自主知识产权, 这证明我们已在技术和市场上逐步走向成熟。另外规模在万吨级以上的企业有南京苏石降解树脂有限公司, 但其技术路线不同于天津丹海, 价格昂贵, 有两条国外生产线, 设备投资较大。

1.2.2 生物降解高分子材料的应用

1.2.2.1 降解材料发展的必要性

目前, 统计资料表明, 全世界的高分子塑料的年产量已超过 1.4 亿吨, 消耗量正在以年平均 10% 以上的速度增长; 废弃塑料大约 8000 万吨/年, 且每年正以惊人的速度增加。这些废弃材料大多来源于包装材料、农用薄膜、医用材料等, 由于大多数合成高分子材料耐腐蚀性较好, 在自然环境中难以分解, 造成严重的污染。过去对废旧塑料的处理办法主要是土

埋和焚烧。土埋浪费大量的土地，一些人口密度高的国家难以承受；焚烧则会产生大量的 CO_2 及其他对环境有害的氮、硫、磷、卤素等化合物，助长了温室效应及酸雨的形成。为解决上述问题，各国正利用法律手段和技术进步，一方面对废旧材料进行回收再利用；另一方面研究开发可自然降解的新材料。高分子材料的回收利用，从理论上讲，既可以解决环境污染又可以解决资源短缺的问题，但在实施过程中，往往受到高分子材料本身性质、技术及成本等的限制；而研究开发可自然降解的高分子材料则成为 20 世纪 70 年代以来的重要课题，受到世界范围内的关注。

我国 1990 年产量为 360 万吨，1995 年产量为 590 万吨，因此随之而造成的废弃塑料的污染，已成为对社会的极大危害。意大利、德国、美国等国家已率先以法律的形式，规定了必须使用降解性塑料的塑料产品范围，其他国家也正在向此方向努力。

1.2.2.2 降解材料的应用

生物降解高分子材料的应用极为广泛，包括生物医用、农业、工业包装等领域。其中应用最广、发展最快、研究最热的当推医用生物降解高分子材料。

(1) 医用生物降解高分子材料 对医用材料而言，不仅要求有医疗功能，还要求其无毒、对人体安全、具有优良的生物相容性，即良好的血液相容性和组织相容性。近年来发展的生物降解可吸收高分子材料是指材料完成医疗功能后，在一定时间内能被水解或酶解成小分子，参与正常的代谢循环，从而被人体吸收或排泄。生物降解塑料已被用在血管外科、矫形外科、体内药物释放基体和吸收性缝合线、组织工程支架材料等医疗领域。

① 外科手术缝合线。生物降解性手术缝合线既可以缝合伤口，又可在伤口愈合后自动降解，不需再拆除，所以发展越来越快。最初采用的生物吸收性缝合线是肠线，肠线的初期弹性小、平滑性优良，结节部位稳定性好，但同时也存在力学强度损失快、处理不方便、必须用湿的缝合线缝合伤口、易引起组织发炎、分解速度过快等缺点。后来改进采用聚乙交酯(PGA)，聚 L-乳酸(PLLA) 及其共聚物制成的复丝，目前已经商业化。但在连续缝合中因为单丝表面光滑，需大量采用单丝缝合线，而非双丝缝合线。但对单丝缝合线而言，PGA、PLLA 太硬，不柔软。所以研制了更柔软的、低模量的聚对二噁酮(PDS) 和聚葡萄糖酸酯。另外，L-乳酸和己内酯的共聚物是生物吸收性的弹性材料，在临床上的应用也已开始研究。同时研究发现用甲壳质制成的手术线不但力学性能良好，打结不易滑脱，在胆汁、尿、胰液中拉力强度的延续性比肠线、聚乙交酯纤维好，而且无毒性。用改进工艺制成的单根甲壳质纤维缝合线在使用初始 10~15d 中有很大的强度，而此后强度迅速下降，有利于生物体的迅速吸收。

② 药物控制系统。药物(如片剂、胶囊)口服后进入胃肠道，在胃肠道中崩解，被吸收入血液，最后代谢并被尿、汗等排出体外。但药物在血液中的浓度(血药浓度)必须达到一定的程度才可以起生理活性作用，这一浓度称为有效浓度。当药物的血药浓度高过一定的限度时，会出现副作用；当血液中的药物被机体代谢后迅速排出体外，血药浓度降至有效浓度以下，不具有药效，需再次服药补充，所以普通制剂需日服三次或每 4h 服用一次；而采用缓释制剂后，药物的释放受到控制，血药浓度平稳保持在有效浓度内，延长了有效时间，且不具毒性，因此只需日服一次或两次即可，提高了药物的利用率和疗效，使用更为方便。缓释系统是指药物能在指定时间内按预定的速度释放到指定的部位。常见的缓释系统为药物包在膜内或在膜中胶囊化，药物在移植中扩散进入组织。有的系统则通过高分子的腐蚀或溶解而释放药物。降解高分子聚乳酸和聚磷酸酯可用于药物控制。国内关

于药物控释的研究较多。毛海泉等研究了输送多肽、蛋白质药物的含酪氨酸烷基酯的聚磷酸酯体系。罗毅等研究了线型聚磷酸酯体系对抗癌、抗肿瘤药物的输送体系。聚磷酸酯虽然生物相容性好、易生物降解、热稳定性较高、且侧基易功能化,但缩聚合成的聚磷酸酯相对分子质量较低,力学性能、加工性能不够理想。另外,主链含磷酸酐的聚酸酐体系,聚酯/聚酸酐共混体系的生物降解和药物释放也已被研究。

③ 骨折固定材料。传统的金属固定骨折在处理非弯曲骨折愈合时非常成功,但因为骨与金属不同的力学性质,如骨的弹性含量只占植入铁的 1/10,拉伸强度却是植入铁的 10 倍。所以植入物的取出易导致弱骨部分的再骨折。骨折部一般需 3 个月才开始愈合,折断处连接强度开始增加。生物降解材料可满足此动态过程。在 3 个月内维持初期强度,3 个月后开始逐渐被水溶解。数月后,几乎完全消失,被吸收排泄,不需要二次手术。PGA、PLLA、PDS 可用于骨折固定材料。在临床应用中,PDS 被用于韧带再建材料,PDS 针的术后强度足够高,能使骨软骨薄片在关节负荷引起的剪切力和软骨上所受的摩擦力作用下保持稳定。并且 PDS 针因生物降解导致的强度损失速度比软骨下骨头的愈合速度慢,所以不会发生软骨薄片的错位。相对分子质量约 7 万以上的聚乳酸经熔融成型和 4 倍拉伸的骨结合材料,也是良好的骨折固定材料,并且具有明显的组织亲和性。且该商品已于 1995 年在日本上市。

④ 医用抗粘剂。手术后,组织粘合可能会引起严重的综合征,所以通常采用抗粘剂。抗粘材料必须是易变形的,且有足够强度阻止硬表面覆盖正在愈合的软组织。同时,该材料在伤口愈合后,必须可生物降解而被吸收。新设计的光固化的黏性多糖基本能满足此要求,如表面为非黏性的,生物降解速度和伤口愈合相一致,并且生物相容。明胶和谷氨酸共聚物水凝胶作为软组织的抗粘剂也已见报道。

⑤ 组织工程支架材料。可降解高分子材料作为支撑材料,移植上器官组织的生长细胞,使其形成自然组织,这就是组织修复工程。作为支架材料的聚合物应当是无毒的、具有合适的生物降解性和良好的生物相容性以及和某些具体细胞有一定的相互作用的能力。这些生物材料制成的支架在结构上还应满足:为细胞生长和输送营养所必需的孔结构;为支持细胞生长所必需的足够的力学强度和几何形状;从基体中控释组织诱导因子、生长因子等对组织的生成也是有益的。

目前,已在肝细胞组织的修复、皮肤细胞组织的修复、软骨细胞组织的修复、血管的修复、视网膜色素上皮(RPE)细胞组织的修复等方面进行了一些研究,通常的做法是在坏死或受损的器官上直接用植入器官、组织的生长细胞可降解高分子基材修复或取代,如烧伤的皮肤,也有在体外培养一段时间后再植入器官。

(2) 农用生物降解高分子材料 理想的农用材料是能与其他生物降解材料协同作用转化为提高土质的材料,材料的最终生物降解性决定了这一点。农用生物降解高分子材料主要包括农用覆膜、农用药物的控制释放。

① 农用覆膜。传统的塑料薄膜能帮助作物生长,但使用后的处理十分困难,残留在土壤中不但会引起土壤板结,阻碍作物根部发育和对水分养分的吸收,而且随风飘散会造成环境污染。采用生物降解性材料制成的塑料薄膜不仅可以保持水分、提高土温、去除杂草、有利于作物生长、而且使用后能在一定时间内自动降解,不会造成土壤板结、养分流失,避免作物根部破坏,防止作物矮化和死亡。同时农肥和水的需量也相应减少。膜降解后不会给收割和下一季耕种带来任何不良影响。

农用覆膜为低密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚丁烯等。特别是性能较好的光降解体系二丁基二硫代氨基甲酸铁、溴的混合物，两者比例可根据需要的生长期调节，使生长期后就开始降解。已商品化的降解覆膜是聚丁烯。一般降解性覆膜都含有淀粉，但淀粉与 PE 等的相容性差且粒径大，影响膜强度和厚度，加热时易焦化，废膜也难以回收利用，并且淀粉易吸潮霉变，加工储存极不方便。韩昌泰等研究的非淀粉型可控光和生物降解地膜取得初步成果。研究表明，非淀粉型可控光-生物降解地膜不含有害成分，对作物和土壤不产生危害。研制的降解膜较稳定，可控诱导期在 60d 左右。该膜对生产工艺无特殊要求。

完全生物降解性塑料 PLLA 制成的农用薄膜也已使用。聚 L-乳酸 (PLLA) 在土壤掩埋条件下易被微生物降解。微生物分解酶吸附在 PLLA 表面，使酯键发生水解断裂，相对分子质量急剧下降，强度降低，崩碎而使表面积增大，进而促进水解反应，进一步降解为低相对分子质量的乳酸；水解生成的乳酸在土壤中微生物代谢作用下最终变成 CO_2 和 H_2O 。

PLLA 的生物降解速率随环境条件不同而异，一般土壤掩埋后 3~6 个月破碎，6~12 个月变成乳酸。据称 PLLA 降解过程中的中间产物能促进植物增长，而使其作为农用薄膜具有双重作用。

其他用于防止易挥发物质逃逸（如杀虫剂、除草剂等）的膜应用较少。

② 农用药物的控释 (CR)。农用药物的控制释放是在其化学成分的有效期内控制药物的释放速度，使农药在用量较少的情况下能够持续稳定地发挥药效，并能降低对非目标的损害，同时防止渗透挥发和降解。高分子材料的高相对分子质量是限制化学药物损失的主要因素。

控释系统可分为两类。

a. 活化剂被溶解、分解、包覆在高分子基体或涂层中，药物在扩散过程中释放或当基体发生化学、生物裂解时释放。

b. 高分子为含活化剂的大分子骨架或侧支链，当生物活化剂和高分子间的键发生生物、化学裂解时药物释放。

天然高分子如淀粉、纤维素、木质素等来源丰富，相对价廉并且可生物降解，大多可用于药物控释。但这些物质多不溶于标准溶剂，所以无法包覆密封、分散。采用原位密封可克服溶剂问题，得到吸附药剂的颗粒。

CR 工艺大量用于农肥，如尿素的施用。一般是利用尿素与甲醛反应形成高分子聚合物制成粒料，粒料遇水水解释放尿素。

③ 农作物生长器。研究发现，降解性塑料聚己酸内酯可作为农作物生长器，用于树种的机器自动种植。此容器在土壤中发生明显的生物降解，6 个月后失重 48%，1 年后失重约 95%。

(3) 包装用生物降解高分子材料 高分子材料在包装行业中的应用越来越多，但是大量废弃的包装材料给环境造成了巨大污染。只靠消极地减少使用量是不能根本解决问题的，只有采用降解性高分子材料才是可行的。

高分子材料的化学结构、相对分子质量、结晶度以及使用条件都极大地影响着包装材料的物理特性，而材料的物理特性又决定了其用途和存储环境。不同的物品对包装材料有着不同要求。例如需要冷藏的物品有特殊的要求，食品包装比非食品包装要求更高，易腐烂的物质比不易腐烂的物质要求高。

生物降解包装材料一般是将本身可降解的高分子加入层压膜中或直接与层压材料共混成

膜。聚乳酸-纸的层压材料已见报道。食品包装中一般要求能保证食品不腐烂,隔离氧气且材料无毒。具有良好柔顺性和阻湿性的羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物(PHBV,商品名为Biopol)是很好的包装材料。在其上涂有出芽短梗孢糖(Pullulan)可使材料具有良好的生物降解特性。Pullulan不仅具有低氧透过率,而且是水溶性的,能加速PHBV的降解。若将PHBV和Pullulan在一定湿度下熔融,则可得到兼具低氧透过率和生物降解性好的层压材料。

淀粉、出芽短梗孢糖、聚氨基葡萄糖等多糖基生物高分子被用于涂层材料和包装膜中,用简单工艺制造的LDPE与含量达10%的玉米淀粉共混物能用作杂质和垃圾的包装袋。李兆龙等开发研究的可完全生物降解的壳聚糖-纤维素和壳聚糖-淀粉复合材料也用于食品包装,废弃物埋入土壤中3个月完全分解,不会污染环境。

随着工作节奏的加快,快餐盒的用量也逐渐加大,造成了严重的白色污染,使用生物降解型饭盒能有效地解决这一问题。可以直接使用本身可降解的材料如聚L-乳酸制造饭盒,也可在塑料中加入少量添加剂,使丢弃的塑料盒能在光作用下分解为小分子,进一步被微生物侵蚀,在较短时间内降解。

降解性高分子材料还用于制造一次性缓冲材料。日本幸和株式会社开发的聚乙烯醇PVA淀粉型生物降解塑料是性能较优良的缓冲材料。比传统的PS缓冲材料表观密度稍高,而其他缓冲性能都能满足要求。

1.3 降解高分子材料的分类

高分子材料的自然降解包括生物降解和非生物降解两大类。非生物降解又包括光降解、热降解、氧化降解、水解等。

1.3.1 降解性高分子材料按降解机理分类

(1) 光降解型 聚合物在光照下受到光氧作用吸收光能(主要是紫外光),发生断链反应而降解成为对环境安全的低相对分子质量化合物。这类对光敏感的聚合物,称为光降解高分子材料。

(2) 生物降解型 生物降解高分子材料是指在自然环境中通过微生物的生命活动能很快降解的高分子材料。

(3) 光-生物降解型 这是一类结合光和生物降解作用,达到较完全降解目的的高分子材料,是当前世界降解高分子材料的主要开发方向,可分为淀粉型和非淀粉型两种。目前,采用天然高分子淀粉作为生物降解助剂的技术较为普遍。我国在研究光-生物降解地膜方面取得了可喜进展。采用复合光敏剂和添加改性淀粉的方法制成的农用聚乙烯薄膜,不仅具有光和生物双重降解性,而且降解诱导期可以调控。

生物降解高分子材料按降解特性又可分为部分生物降解型和完全生物降解型,具有完全降解特性的完全生物降解高分子材料和具有光-生物双重降解特性的高分子材料,是目前主要研究和产业开发的方向。

1.3.2 降解性高分子材料按来源分类

1.3.2.1 化学合成型

化学合成型生物降解高分子材料,大多是在分子结构中引入酯基结构的脂肪族聚酯而成。在自然界中,其酯基易被微生物或酶分解。较成熟的有聚乳酸(PLA)、聚己内酯