

高分子聚合物生物分解的探討

高 銘 木*

一、前 言

過去數十年來由於石油化學工業的蓬勃發展，高分子化學家曾研究開發大量生產諸如塑膠 (plastics)、合成橡膠 (synthetic rubbers) 及人造纖維 (man-made fibers) 等三類高分子聚合物。這些具有耐用、耐溶劑性、防水及質輕易成型的高分子聚合物取代過去所用的木材、金屬或玻璃製品，確實對我們現代日常生活提供莫大的方便及貢獻。

隨著世界物質文明的進步，我們對於高分子聚合物的需求日增。根據統計資料顯示，美國自1950年以來，每年以百分之四十的增產速率生產塑膠製品，至今全世界高分子聚合物的增產速率每年仍維持在百分之十以上。

由於這些人工合成高分子聚合物具有極為安定的理化特性，使得用途十分廣泛，幾乎包括日常的食、衣、住、行所需。然而，也正因為它具有長期的安定性，尤其是塑膠，其廢棄物如塑膠袋、寶特瓶及免洗餐具等埋在土壤中並不易被分解，造成排水不良或阻塞地下水道的暢通；塑膠所含的安定劑或顏料等添加物亦可能被溶出，造成二次公害。另一方面，許多高分子聚合物的廢棄物經燃燒後會產生氯化氫，氮氧化物 (NO_x) 及氰化物等有毒氣體，造成空氣污染的問題。

目前，臺灣也正面臨高分子聚合物廢棄物所導致環境污染的威脅。一般處理這些廢棄物是採用掩埋法或焚燒法。其中掩埋法不但土地難求，而且問題仍多，焚燒法亦有二次污染的顧慮。因此，世界各國的科學家都正在尋求新的處理方法，其中以生物分解及廢棄物再加工利用兩種方式最有希望。本文試圖從高分子聚合物的理化性質探討生物分解聚合物的可行性，做為今後發展高分子化學工業及其廢棄物處理的參考。

二、高分子聚合物的理化特性

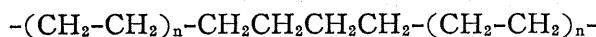
如前所述，高分子聚合物大致可分為塑膠、合成橡膠及人造纖維三類。各類聚合物的理化結構、成份及性狀各異。

塑膠在正常情況下是一種十分安定的聚合物，但在加熱或一定壓力下能改變形狀或崩解。化學結構上塑膠屬於聚烯類 (polyalkenes) 衍生物，具有乙烯化合物 (vinyl compounds)

* 臺灣糖業研究所

的特性。藉著烯類加成作用 (addition) 聚合而成。目前世界上最重要塑膠製品的化學分子式如圖一所示：

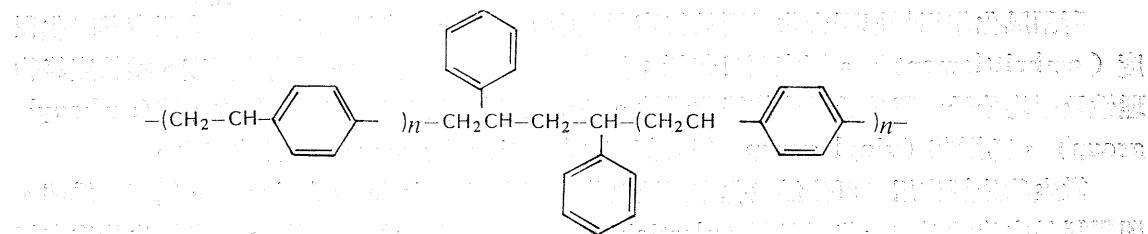
Polyethylene (PE) 聚乙烯



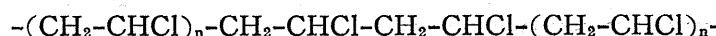
Polypropylene (PP) 聚丙烯



Polystyrene (PS) 聚苯乙烯



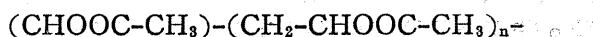
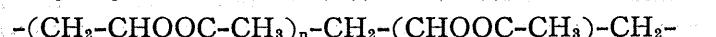
Polyvinylchloride (PVC) 聚氯乙烯



Polyacrylonitrile 聚丙烯腈

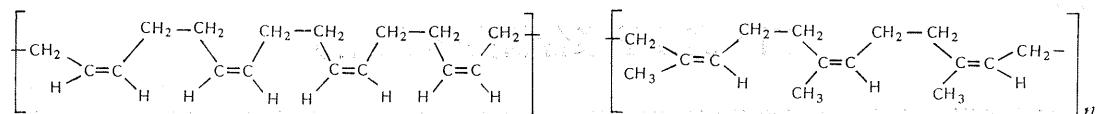


Polyvinylacetate (PVA) 聚醋酸乙烯酯



圖一 聚烯類的化學分子式

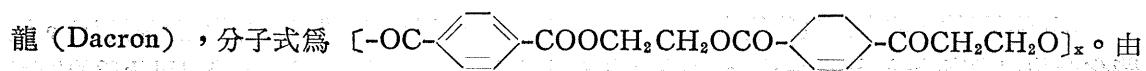
合成橡膠是本世紀非常重要的產品，因具有彈性，又叫彈性聚合物 (elastomers)。其化學組成主要是由丁二烯 (butadiene) 及異戊二烯 (isoprene) 兩前驅物聚合而成。這種人工合成橡膠能耐超高低溫，對油、溶劑及磨損均具有抗力。



圖二 聚丁二烯化學結構

圖三 聚異戊二烯化學結構

人造纖維是由芳香族 (aromatic) 及脂肪環碳氫化合物 (alicyclic hydrocarbon) 所聚合而成。例如由環狀己烷 (cyclohexane) 為中間產物所聚合而成的聚醯胺 (polyamide)，俗稱尼龍 (Nylon)，分子式為 $[\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_5\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CO}]_x$ 。此外，由乙二醇 (ethylene glycol) 及 terephthalic acid 所聚合而成的聚酯類 (polyesters)，商品名稱為達克龍 (Dacron)，分子式為 $[-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_x$ 。由



丙烯腈單體 (monomers of acrylonitrile) 所聚合而成的聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)，分子式為 $(CH_2=CH-CN)_n$ ，具有似毛狀的特性。

三、高分子聚合物劣化的分析方法

研究高分子聚合物在環境中的劣化 (分解) (degradation) 可藉著測定聚合物理化性質的改變，稱為風化作用 (weathering) 或微生物分解作用 (microbial decomposition) 等兩種方式。

所謂風化作用是把聚合物暴露於特定環境中，經過一段時日，取出聚合物測定其脆化程度 (embrittlement)。測定項目包括：抗伸展力、抗張力強度、耐衝擊強度、柔軟度等物理性及平均分子量與分子量分佈等化學性。並用紅外線光譜儀測定聚合物中羰基 (carbonyl group)、乙烯基 (vinyl group) 等官能基 (functional groups) 數目的變化。

微生物分解作用又可分為脆化作用及生物分解作用 (biodegradation)。以塑膠為例，塑膠製品中時常添加一些可塑劑 (plasticizers)，促使塑膠增加可塑性。許多微生物均有能力分解這些可塑劑，導致塑膠容易脆化，並藉上述風化作用試驗測定微生物對塑膠進行脆化的程度。另一方面，研究聚合物的生物分解作用有下列幾種方法：

1. 直接鏡檢法 (microscopic method)：置聚合物的薄膜或其化學組成於玻片上，埋入土中或水中，經一段時日，取出以顯微鏡觀察聚合物表面的微生物菌落及孔洞。
2. 生物化學法 (biochemical method)：把鏡檢下所獲得的微生物經分離、純化及培養後，以單一菌種或混合菌種培養方式進行微生物對聚合物或其添加物的生物分解試驗。若聚合物被用來做微生物培養所需的唯一碳源或氮源時，則生物分解作用可藉氮的釋放、氧的攝取及二氧化碳放出量或聚合物失重的情形來測定。
3. 放射性同位素法 (radioisotopic method)：利用含有放射性碳¹⁴同位素的單體聚合而得的聚合物為材料，再以土壤混合菌種或單一菌種進行生物分解性試驗。並以閃光計數器 (scintillation counter) 測定微生物因新陳代謝所放出 ¹⁴CO₂ 的累積量，換算其分解速率。

四、高分子聚合物劣化的機轉

高分子聚合物的劣化受自然環境影響甚鉅。其中最重要的因素為氧、雨水、光線 (紫外線及可見光)、及生物作用等。大多數高分子聚合物在環境中非常安定，在水中或土中可保存達數年之久。這些物質所以能夠頑強抵抗劣化的主要原因是由於：

1. 分子結構中主要是以 C-C 鍵結合，必須耗用極大能量才能打斷，
2. 分子量極大，
3. 具有疏水及疏脂性
4. 分枝結構 (branched structure) 莫多。

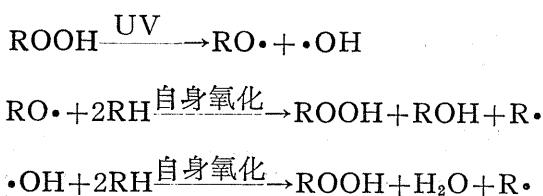
不可否認的，許多微生物能夠代謝脂肪酸 (fatty acids) 及碳氫化合物而獲得能量。這些化合物就像高分子聚合物一樣，也是由許多碳原子鍵所接連結而成。若單以此種特性而

言，聚合物實在無法避免被微生物分解的命運。但有些脂肪酸或碳氫化合物同時具有分枝結構，多少能抵抗微生物分解。直鏈及分子量較高的碳氫化合物（30個碳原子以上）較不溶於脂肪，亦具有較大的抵抗力，因為微生物進行生物分解作用發生在細胞膜中的脂肪層部位。相反的，天然的高分子聚合物（除極少數例外，如木質素）包括澱粉、纖維素等很容易被微生物所分解，而生物分解的位置常發生在接合鏈上（linkage chains），尤其是 C-O, C-N 鏈，能被微生物所分泌的水解酵素所裂解，這是一般天然或合成聚合物劣化的基本原理。例如尼龍化學分子式中含有混合接合鏈及與蛋白質相近的結構，可能較容易被微生物水解（hydrolysis）。而天然橡膠因具有 C-C 鍵，對微生物具抵抗力。值得一提的是塑膠劣化方面，有些塑膠含有不同種類的可塑劑如皮脂酸（di-octyl sebacate 又名 DOS）、三丁烷檸檬酸（tri-n-butyl citrate 又稱 TNBC）或聚乙二醇（polyethylene glycol 200 又名 PEG 200），這類塑膠較容易被微生物分解而導致裂解（disintegration），雖然塑膠聚合物本身的化學特性並無改變。例如聚氯乙烯（PVC）塑膠中含有50%皮脂酸，若置於土壤中十四天後，約有40%的 PVC 塑膠被微生物分解。

高分子聚合物劣化的機轉（mechanism of degradation）可以從兩方面來看：一為非生物分解（nonbiological decomposition），一為生物分解（biological decomposition），兩者間有某種程度相關。

1. 非生物分解：

一般塑膠在高溫製造過程中，常添加 BHT, BHA，或 TNPP 抗氧化劑（antioxidants），塑膠具有安定性部份歸因於添加抗氧化劑而避免被劣化。然而，許多塑膠暴露於光線下（尤其是紫外線）很容易被氧化。因為塑膠聚合物中某些成份或不純物含有對紫外線敏感的官能基所致。這些官能基中最重要的是過氧化氫（hydroperoxide, H₂O₂），因為紫外線很容易把過氧化氫光分解（photodegradation）產生自由基（free radicals），然後再行氧化作用，此現象稱為自身氧化（autoxidation）。化學反應過程如下：



反應過程中過氧化氫是自身氧化作用的光活化劑（photo activator）。由於它的存在，大大減低聚合物被分解所需的時間。

2. 生物分解：

有關生物分解高分子聚合物的概念，在1939年以前一直被認為不可能的，但在第二次世界大戰期間，某些塑膠製品在熱帶地區首次被發現很快被微生物所分解。這方面的研究甚多，但至今仍未能完全瞭解微生物到底涉及分解塑膠中的添加物、可塑劑或聚合物本身。事實上，根據最近更為詳盡的研究結果發現微生物極少直接攻擊聚合物本身。但微生物確實能夠代謝聚合物中的添加物而改變聚合物的物理性狀。因此，無可否認的，微生物的作用多少能

夠改變塑膠的理化性質。

除了白蟻、昆蟲、軟體動物 (molluscs) 及齧齒動物直接撕咬或吞食破壞塑膠及其他合成聚合物外，微生物是影響高分子聚合物劣化最主要的生物性因子。因為有些微生物能分泌特殊酵素代謝某些高分子聚合物。至目前為止，已證實一些微生物能直接分解聚醋酸乙烯 (PVA) 及醋酸纖維素 (cellulose acetate) 等具有商業價值的聚合物。尤其是嗜高溫微生物 (thermophilic microorganisms) 能夠代謝塑膠中的可塑劑，改變塑膠理化性質，致使劣化後的塑膠進一步被化學反應所分解。

真菌 (fungi) 特別適宜生長在以可塑劑做為碳源或能源的環境中，在適當生長條件下，其伸長的菌絲穿入塑膠的化學結構中。雖然聚合物通常對微生物具有抵抗力，但如果聚合物預先經化學處理變成較低分子量的聚乙烯琥珀酸 (polyethylene succinate)，醋酸纖維 (cellulose acetate, cellophane) 或羧酸 (carboxylic acid) 時，即很容易被微生物所分解。雖然如此，絕大多數跡象顯示高分子聚合物的生物分解作用極為緩慢，可能需時數月至數年之久。有關生物分解作用的酵素學與代謝途徑至今仍未明。表一列出各種高分子聚合物對微生物的抵抗力。

表一 合成聚合物的應用及對微生物的抵抗力

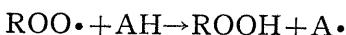
聚 合 物	應 用	微生物抵抗力
Polyethylene (PE)	包裝膜，容器	很高
Polypropylene (PP)	包裝膜	很高
Polyvinylchloride (PVC)	包裝膜，泡沫劑	很高
Polystyrene (PS)	包裝膜，免洗餐具	高
Polyacrylnitrile (PAN)	纖維	中
Polyvinylacetate (PVAc)	包裝膜，透明薄膜	中
Polyamides (Nylon)	衣料纖維	低

五、生態學上的考慮

由於高分子聚合物所引起環境生態學上的公害問題，最近高分子化學家已經開始著手研究所謂「短效期塑膠」 (shortlife time plastics)。最理想的塑膠產品應當是使用時很安定，但丟棄時又很容易被分解。有關此方面的研究可歸納於光劣化性塑膠 (photodegradable plastics) 及生物劣化性塑膠 (biodegradable plastics) 兩個方向。前者係以光敏感性 (photosensitive) 的官能基介入普通塑膠中，以利其吸收輻射能而誘發產生自由基，進而引起劣化反應。後者是以具有生物劣化性的天然物或以含有微生物能分解的官能基介入塑膠中而製成者。

誠如前述，氧化分解作用在高溫情況下能自然發生，這種反應與過氧化氫轉變成自由基的過程有關。例如聚丙烯 (PP) 之所以成為極為安定的聚合物是因抗氧化添加劑 (酚酸或胺) 存在下，抑制聚合物自身氧化作用的緣故。這些抗氧化劑能夠改變烴基過氧化自由基 (alkyl peroxy radicals) 成為非自由基的惰性產物 (nonradical inert products)。反應方

程式如下：



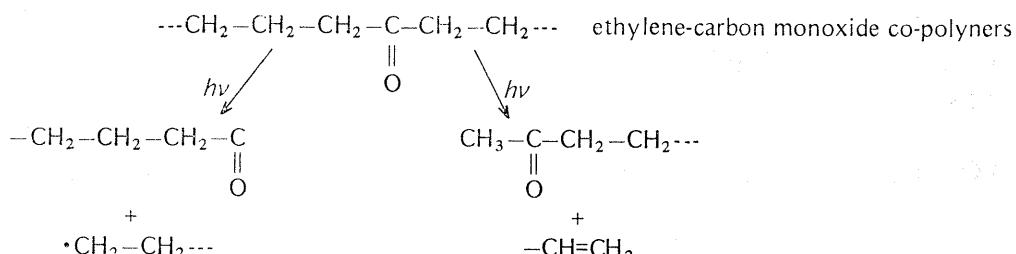
2A·抗氧化劑→非自由基產物

一些轉移性金屬二硫氨基碳酸鹽（metal thiocarbamate）在聚合過程中是過氧化物的分解者，但在紫外線的照射下變成自身氧化的活化劑。這種現象致使塑膠的殘留期限縮短。

科學家已能利用添加不同量的金屬活化劑來控制塑膠的光分解速率。當塑膠被光分解至分子量低於5000之親水性聚合物時，則利於微生物所分解。例如 Ecolyte PS 是一種含有羰基（carbonyl group）的聚苯乙烯（polystyrene）修飾產物及 Ecolyte PP（含羰基的聚丙烯（polypropylene）均很容易被光分解，埋入土中一年後即完全被微生物所分解。這些做為包裝食物用的改良型塑膠產品已在加拿大及北歐各國實際應用。

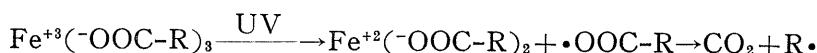
至目前為止，已知有兩個主要途徑可以增加高分子聚合物對光分解的敏感性：

1. 將具有光敏感性的共單體（co-monomers）介入聚合物的主鏈或側鏈中，這些共單體的官能基，通常是羰基 C=O ，在紫外線照射數天，經觸媒反應把乙烯一氧化碳共聚合物（ethylene carbon monoxide copolymers）裂解，並放出一氧化碳及自由基，化學反應如下：

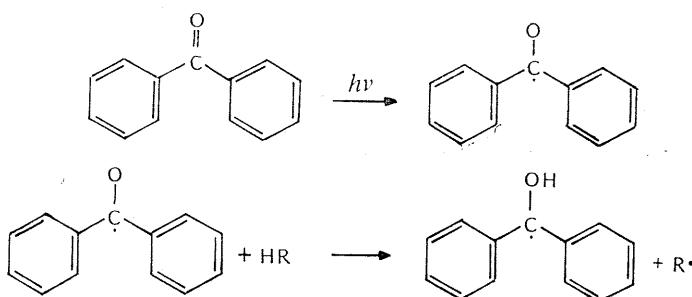


圖四 乙烯一氧化碳共聚合物被紫外線光分解

2. 將光敏感性的添加物介入聚合物中，藉著添加物吸收一定波長的光線做為生成自由基的來源。例如一些轉移性金屬鹽類或錯鹽能夠進行電子轉移，吸收特定波長的光線而產生自由基，如下圖：



此外，不同芳香族酮（aromatic ketone）及蒽醌（anthraquinones）亦可做為有機光敏感劑。若把這些有機光敏度劑以 1 % 的比例與 PP 塑膠混合，則 PP 塑膠會因光分解氧化反應而產生安息香酚自由基（benzo phenone free radicals）。如圖五：



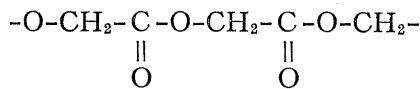
圖五 安息香酚自由基的生成

生物劣化性改進的研究有三個方向：

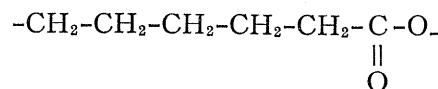
1. 發展新方法改良天然高分子：一些新的生物劣化性高分子係利用化學方法改質天然高

分子而得。例如利用解聚合反應 (depolymerization reaction) 把天然高分子三醋酸纖維素 (cellulose triacetate) 解聚合後，再與二異氰酸鹽或二異氰酸鹽二醇 (diisocyanate or diisocyanate/diol) 聚合所得具有生物劣化性的塊狀聚合物；或利用接枝共聚合反應 (graft copolymerization) 把天然高分子如澱粉、纖維素與原基質聚合物行接枝聚合反應，可保持合成聚合物的吸水及防火等重要特性，亦可增加其生物劣化性。利用上述方法所製成的生物劣化性塑膠薄膜，已廣泛應用於食品包裝及農業上。

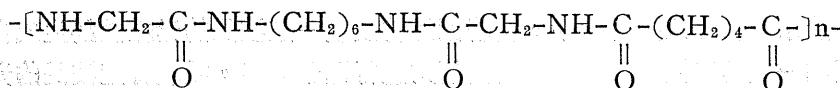
2. 發展具有生物劣化性的合成高分子物質：例如具有生物劣化性的高分子聚酯類 (polyesters) 是經由開環聚合 (ring-open polymerization) 反應所得的聚乙二酯 (poly-glycolic acid)。另美國聯合碳化物公司 (Union Carbide) 所發展的聚己內酯 (poly-caprolactone) 可單獨或與其他物質配合而製成具生物劣化性的容器。Gildong 等氏則以氧化乙烯 (ethylene oxide) 與對苯二甲酸乙烯酯 (ethylene terephthalate) 反應而得到一種具有生物劣化性的彈性聚合物 (biodegradable elastomers)。Bailey 等氏更製出一種規則性的更迭尼龍二號及六號 (biodegradable alternating copolymers)，可在三週內被 *Aspergillus niger* 或 *Flarobacteria* 等微生物所分解。



polyglycolide 聚乙二酯



polycaprolactone 聚己內酯



Nylon 2/Nylon 6

圖六 聚乙二酯、己內酯及尼龍 2、尼龍 6 的化學結構

3. 將具有生物劣化性的物質以填料方式加入一般非劣化性高分子材料中，使此摻合物 (compsites) 具有生物劣化性：例如以澱粉、纖維素、鋸屑、乾酪素 (casein) 或甘露醇 (mannitol) 等天然高分子做為生物劣化性的填料，與塑膠摻合而製成一種具有生物劣化性的高分子複合材料 (biodegradable polymer composites)。Otey 等氏發現以澱粉為填料的聚氯乙烯塑膠 (PVC) 或與澱粉接枝的共聚物皆立刻被土壤微生物所攻擊而產生劣化現象，而這些聚合物的物理性質與添加無機物的聚氯乙烯相差無幾。

另一方面，科學家仍繼續不斷的尋找能夠強力分解高分子聚合物的微生物，並試圖找出參與生物分解的酵素及其機轉。若能獲得優良菌株，更希望利用遺傳工程技術，把能夠產生此種分解聚合物的酵素基因移植到其他細菌 (大腸桿菌) 體內，藉着基因重組大量複製，達

到應用價值。

六、結論

今日高分子聚合物的發展及生產對人類生活水準提高具有莫大貢獻。而環境污染問題主要是涉及這些聚合物被用做可隨意丟棄的容器及包裝物品等。塑膠的利用本來即是為了保護食物不被微生物污染及破壞。然而由於它不易被分解，因而變成環境上的無用廢棄物。雖然造成社會問題，但若能配合一些有效處理措施或改良策略，污染問題應當可以控制到某種程度。

事實上，目前合成聚合物並未達到造成任何嚴重的生物性威脅。但因廢棄物的數量逐年增多，如何發展出一種容易被生物分解的塑膠或人造纖維，是件刻不容緩的要事。但願不久的將來，科學家能夠開發一種對光敏感性、容易被微生物及化學分解，而又不失原有理化特性的新高分子聚合物。不但解決污染問題，而且仍具有廣泛的用途。

參考文獻：

1. Bremer, W.P. 1982. *Polymer-plastic technology engineering*.
2. Higgins, I. J. and R. G. Burns. 1975. *The chemistry and microbiology of synthetic polymers*.
3. Kumar, G. S., V. Kalpagam, and U. S. Nandi. 1983. *Review of macromolecular chemistry*.
4. *Proceedings of the 3rd International Biodegradation Symposium*, Applied Science Publishers, Essex, England, 1976.