

有機溶劑紙漿應用於生產生物可分解性塑膠之探討

何振隆*、蘇裕昌**

A Research on Manufacturing Biodegradable Plastic from Pulp of Organosolv Pulping

Chen-Lung Ho*、Yu-Chang Su **

Summary

This paper introduces the method of using organosolv pulping method to convert the pulp thus obtained into sugars, and upon microbial fermentation produces lactic acid. Lactic acid is characterized and polymerized to polylactic acid (PLA). Readers are thus able to understand the process flow and characteristics of using organosolv pulping to produce biodegradable plastic—PLA.

Keyword: organosolv pulping, pulp, polylactic acid

一、前言

全世界有許多國家的製漿造紙生產,其製漿方法大都為化學製漿法及半化學製漿法,如:硫酸鹽製漿法(kraft pulping, KP) (Rodriguez et al., 2008)、蘇打法(soda) (Bhardwaj et al., 2005)、蘇打-蒽醌法(soda-AQ) (Bhardwaj et al., 2005; Rodriguez et al., 2008)或中性亞硫酸鹽製漿法(neutral sulphite semichemical pulping, NSSC) (Nassar, 2003)等。然而,上述化學製漿方法,於製漿製程中,易造成廢液回收、收率低等問題的發生(Kulkarni et al., 1989),因此開發新型且較低污染製漿方法,在實現環境保護上均具重要意義。然而,於開發及推動新的製漿方法必須考量諸多因子,如:纖維原料的來源使用、環保、產品品質、技術及經濟指標(包括規模、投資、生產成本等)等因素。再者,現今製漿發展的新趨勢,必須符合「纖維精煉」觀念,此觀念即為將纖維原料作為一種複合材料,並從中可以分離出諸多有用的材料(紙漿只是其中之一)。因此,近年來,全球造紙界對於低污染的製漿造紙技術進行了深入而廣泛的研究,其中,有機溶劑製漿技術的研究在加拿大、芬蘭、西班牙、印度等國家的造紙研究中得到了非常多成果。此等國家,至今已發展出的有機溶劑製漿法,多數為以提取木材中之主要化學組成成分利用、應用於生質材料及生質能源之生產為主要目的(Yaser et al., 2007)。

生態材料(eco-materials)一詞,最早是由日本學者山本

良一於1990年所提出。目前則是將可以和生態環境相容的材料定義為生態材料,生態材料因為取之自然,用之自然,加上具有可再生、重複利用、再回收、省能源及廢棄時對生態環境的衝擊最小等優點,因此被認為是本世紀中的一新興重要課題,值得研究發展並逐步推廣取代現今所使用的材料。近來,人們開始在積極尋找替代的材料,且此材料在使用過後之廢棄物可以回歸大自然,形成對環境無害且可資源循環的材料。而生物可分解性(biodegradable)高分子材料因為具有生態材料的概念存在,加上可以使用在環境保護材、包裝容器材和生物醫療用材等範圍上,所以十分受到工業界及學術界的青睞。因此,預期生物可分解高分子在各領域的應用前景將非常廣闊。然而,在眾多的可生物分解性高分子材料中,又以人工合成高分子的聚乳酸 (polylactide, PLA)最受到眾人矚目。

因此,以有機溶劑製紙漿,除用於製漿用途外,另以此製漿法做為其他利用(能源)的前處理方法,進行生物材料的開發利用,如:可分解性高分子材料開發利用。故本篇論文,即先予以介紹漿料糖化、微生物醱酵生成乳酸及乳酸特性等,於最後為介紹合成聚乳酸之方法及特性等,以供讀者參考。

二、漿料糖化方法

於漿料糖化水解反應,即為從纖維素製成葡萄糖,必須

將纖維素施以降解作用，其主要方法有酸水解及酵素水解兩種(Nikolov et al., 2000)：

a. 酸水解

酸水解之原理為纖維素大分子中之 β -D-1,4-葡萄糖鍵結為一縮醛鍵，對酸特別敏感，在適當的氫離子濃度、溫度和時間作用下，糖苷鍵斷裂、聚合度下降、還原能力提高，這類反應稱為纖維素的酸性水解，部分水解後的纖維素產物稱為水解纖維素(hydrocellulose)，纖維素完全水解時則生成葡萄糖。但其缺點為需施以強酸及高溫高壓的條件下進行反應，但往往會造成醣類過度分解，產生其他副產物，造成醣類產量的減少，若再作後續的反應，副產物也將造成反應的不穩定因素，所以現今研究方向都朝著能以溫和條件進行纖維素降解，這種降解法能產生大量的單醣，同時也不會因單醣分解作用而衍生出大量副產物。

b. 纖維素水解酵素

纖維素的降解是可使用纖維素水解酵素，已知完整之纖維素水解酵素需包含有內聚葡萄糖酵素(endoglucanase)、外聚葡萄糖酵素(exoglucanase或cellobiohydrolase)及 β -葡萄糖配糖酵素(β -glucosidase)三種酵素(van WYK,1999b)。纖維素水解酵素於水解纖維素的方式為內聚葡萄糖酵素可以對纖維素鏈上的結晶區與非結晶區做任意的水解，外聚葡萄糖酵素則是從纖維素的非還原端切割產生纖維雙醣，再者， β -葡萄糖配糖酵素則將纖維雙醣、纖維寡醣等小分子水解，產生葡萄糖，所以纖維素是由以上三種酵素結合的複合性酵素的協同作用，才能將纖維素有效分解成最終產物葡萄糖。

三、乳酸之性質與特性

(一) 乳酸性質及應用

乳酸為一有機酸，發現於許多天然有機物質。首先分離出乳酸之學者，為1780年由瑞典化學家Scheele從酸牛奶中分離出來。首件商品產生之時間為1881年(Holten et al., 1971)。乳酸可廣泛應用在食品、醫藥、化妝品、皮革製造業、紡織工業等領域，其中以食品應用方面，如：緩衝劑(buffering agent)、酸味劑(acidic flavoring agent)、酸化劑(acidulant)及抑制細菌等食品製程上均添加乳酸，為最主要應用方向。乳酸取得可經由碳水化合物之醱酵或化學合成而得(Datta et al., 1995)。故以下即介紹乳酸之基本性質及製備等方法。

1. 乳酸之基本性質

乳酸分子由於具有不對稱碳原子(chiral center)，所以存

在具有不同光學活性(optic activity)的光學異構物(enantiomers)。自然界中乳酸主要以三種形式存在：*d*-乳酸，*l*-乳酸和*d, l*-乳酸。但因*d*-乳酸無法被人體所代謝，故其應用領域受到限制。而*l*-乳酸在食品、醫藥、化工業等各個領域都有廣泛的應用(Hofvendahl and Hahn, 2000)。

(1) 在食品業上之應用

Rathin (1995a)指出：乳酸是各國普遍使用的酸味劑，主要用於飲料、糕點、酒類等，其功能為使食品具有微酸性，又不掩蓋水果和蔬菜的天然風味與芳香。Rathin (1995b)亦指出：在食用香料中，乳酸多用作黃油、乳酪、牛奶等乳製品組成分。再者，由於*d*-乳酸無法被人體所代謝，故為健康考慮，在歐盟的食品添加劑允許使用名單中，嬰兒的牛奶及斷奶食品中只允許添加*l*-乳酸和*l*-乳酸鹽。

(2) 在醫藥工業上之應用

乳酸因其具有親水性等性質，可溶解蛋白質及許多難溶解藥物，且可以增加藥物吸收量，減少副作用等，故Vick-Roy (1985)指出乳酸可直接配製成藥，且乳酸鹽可作為消毒劑。此外，乳酸除可用來製作紅黴素糖衣，亦可作為漱口劑、注入劑、洗淨劑等。另外，乳酸之衍生物予以聚合形成聚乳酸，其可於外科、人造手術縫合線、血管外科及藥物緩釋材料方面都有良好的應用前景。

(3) 生物可分解性材料

現今塑膠製品種類非常多，然而，塑膠不易分解，塑膠廢棄物已成為威脅全球環境的主要因素之一。因此，各國為解決塑膠廢棄物對環境造成的污染問題，除減少使用塑膠製品外，現今，許多國家已開始研究、生產和使用生物可分解性材料(Hans, 2001)。經多年研究發現，以乳酸為原料合成的乳酸聚合物具有極佳的生物降解性，這種高分子材料不僅具有良好的化學惰性、易加工性，還有良好的生物相容性，材料中的分子鏈可經生物或化學作用破壞後，失去物理強度並脆化，經自然界的風化作用變成粉末進入土壤，然後在微生物的作用下重新進入生物循環。故符合3R材料使用原則，即可節省能源(reduce)、可重複使用(reuse)及可再生循環(recycle)等。

(4) 在化妝品業之應用

Rathin (1995b)指出乳酸可用於調配護膚露或沐浴液、乳酸及其鈉鹽和鈣鹽可用做化妝品保濕劑，並對改善皮膚組

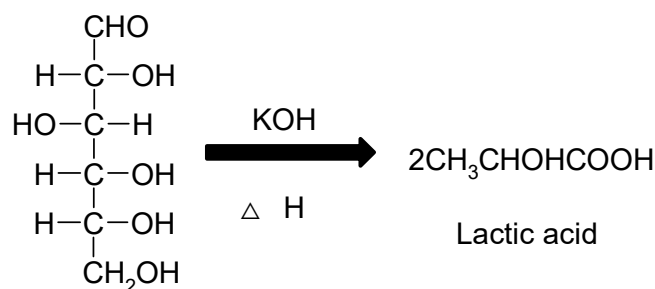


圖 3. 葡萄糖直接化學反應生成乳酸反應圖(Holten et al., 1971)

(三) 微生物醱酵生成乳酸菌種的種類

以醱酵法的關鍵生產乳酸菌種的選擇，用於醱酵生成乳酸的菌種主要可分成細菌和根霉菌(Rhizopus) (Jianxin et al., 1998)等。

1. 細菌

乳酸菌為指一類可醱酵利用碳水化合物而產生大量乳酸的革蘭氏陽性菌或桿菌之統稱。此類菌種：細胞為革蘭氏陽性、細胞形態呈球狀或桿狀。所消耗的葡萄糖有50%以上產生乳酸、分解蛋白質，但不產生腐敗產物、脂肪分解能力較弱等特性。

乳酸菌的分類體系按照Bersy細菌學手冊中的生化分類法可分為6個屬，分別為乳桿菌屬(*Lactobacillus* sp.)、鏈球菌屬(*Streptococcus* sp.)、明串珠菌屬(*Leuconostoc* sp.)、雙歧桿菌屬(*Bifidobacterium* sp.)、片球菌屬(*Pediococcus* sp.)及產孢乳桿菌屬(*Sporolactobacillus* sp.)等6屬。每個屬中又有很多菌種，一些菌種還包括數個亞種。

此六屬乳酸菌之特徵如下：

(1) 乳桿菌屬：

此屬之特徵為呈細長的桿狀，常呈鏈狀排列，屬革蘭氏陽性菌，無芽孢菌，微需氧。目前已實際應用的，主要有：短乳桿菌(*L. brevis*)、醱酵乳桿菌(*L. fermenti*)、德氏乳桿菌(*L. delbrueckii*)、嗜酸乳桿菌(*L. acidophilus*)、保加利亞乳桿菌(*L. bulgaricus*)、瑞士乳桿菌(*L. helveticus*)、和乾酪乳桿菌(*L. casei*)及其亞種等。

(2) 鏈球菌屬：

此屬之特徵為呈短鏈或長鏈狀排列，屬革蘭氏陽性菌，無芽孢菌，兼性厭氧。此屬菌種，可利用於醱酵乳製品生產上之菌種，如：乳酸鏈球菌(*S. lactis*)、丁二酮乳酸鏈球菌(*S. diacetylactis*)、乳酪鏈球菌(*S. creamoris*)和嗜熱乳鏈球菌(*S.*

thermophilus)等。但有些為人或動物的病原菌，如：無乳鏈球菌(*S. agalactiae*)會引起牛乳房炎、溶血鏈球菌(*S. haemolyticus*)為使人產生咽喉炎。有些造成食物變質而常用於特種乾酪製造上，如糞鏈球菌(*S. faecalis*)和液化鏈球菌(*S. liquefaciens*)等。

(3) 明串珠菌屬：

此屬之特徵為呈圓形或卵圓形，菌體排列成鏈狀。經常存在於水果、蔬菜中，能在高濃度的含糖食品中生長。該屬乳酸菌經葡萄糖醱酵，產生CO₂、乙酸和乳酸。因此依據此特性可將明串珠菌從鏈球菌中區別開(鏈球菌不產生CO₂，而且生成l-乳酸)。

常見可用在醱酵乳製品生產上之菌種有乳酸明串珠菌(*Leuc. lactis*)、腸膜明串珠菌(*Leuc. mesenteroides*)及其乳脂亞種(*Leuc. cremoris*)和葡聚糖亞種(*Leuc. dextranicum*)、蝕膜明串珠菌(*Leuc. citrovorum*)和酒明串珠菌(*Leuc. oenos*)等。於腸膜明串珠菌乳脂亞種(又稱乳脂明串珠菌)最為常見，其可應用於食品工業，如：醱酵檸檬酸產生特殊風味物質，故又稱風味菌、香氣菌或產香菌。

(4) 雙歧桿菌：

此屬之特徵為菌體尖端呈分支狀，如：Y或V字形而得名，屬革蘭氏陽性菌，無芽孢菌，專性厭氧。雙歧桿菌能利用葡萄糖醱酵產生醋酸和乳酸(3：2)，但不產CO₂。

目前已知的雙歧桿菌有24種，其中9種存在於人的腸道中：兩歧雙歧桿菌(*B. bifidum*)、長雙歧桿菌(*B. longum*)、短雙歧桿菌(*B. breve*)、嬰兒雙歧桿菌(*B. infantis*)、青春雙歧桿菌(*B. adolescentis*)、角雙歧桿菌(*B. angulatum*)、鏈狀雙歧桿菌(*B. catenulatum*)、假鏈狀雙歧桿菌(*B. pseudocatenulatum*)和牙雙歧桿菌(*B. dentium*)。其中，可應用於醱酵乳製品生產的為前5種。

(5) 片球菌屬：

此屬特徵為細胞排列呈四聯狀。常用於生產乳酸製品有乳酸片球菌(*P. acidilactic*)及戊糖片球菌(*P. pentasiaceus*)等。

(6) 產孢乳桿菌屬

此屬之特徵為會產生內孢子並具鞭毛，有移動性。有些菌株會產生水溶性聚醣類，具抗腫瘤活性。

以上為6屬之乳酸菌菌種介紹。然而，細菌的乳酸醱酵主要採用下列兩種方式：

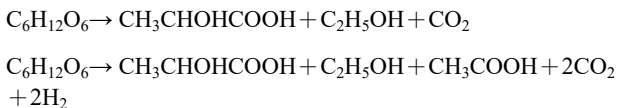
(1) 同型乳酸醱酵(homofermentative)

葡萄糖經糖酵解途徑降解為丙酮酸(即一分子之葡萄糖被氧化為兩分子之丙酮酸)，此過程中會產生兩分子的腺苷三磷酸(adenosine 5'- triphosphate, ATP)。兩分子的丙酮酸藉由乳酸脫氫酶的催化下還原為兩分子乳酸。此醱酵過程中，1 mol 葡萄糖可以生成2 mol 乳酸，理論轉化率為100%。而同型乳酸醱酵常見的乳酸菌有*S. lactis*、*S. faecalis*、*L. casei*、*L. delbrueckii*及*L. bulgaricus*等乳酸菌。同型乳酸醱酵可表示為：
 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOHCOOH$

於生產中應該選用能夠進行同型乳酸醱酵的菌種，以提高乳酸的產量。

(2) 異型乳酸醱酵(heterofermentative)

異型乳酸醱酵是某些乳酸菌利用六碳糖單磷酸鹽代謝路徑(hexose monophosphate shunt)，分解葡萄糖為5-磷酸核酮糖(ribose-5-phosphate)，再經差向異構酶(epimerase)作用變成5-磷酸木酮糖(xylulose-5-phosphate)，然後經磷酸酮解酶(transketolase)的作用下發生裂解反應，生成乙醯磷酸(acetyl phosphate)和3-磷酸甘油醛(glyceraldehyde-3-phosphate)，3-磷酸甘油醛進一步還原為乳酸。異型乳酸醱酵的菌種除生成乳酸外，還生成乙醇、CO₂和乙酸。而異型乳酸醱酵，常見的乳酸菌有*Leuc. mesenteroides*、*L. citrovorum*及*L. fermenti*等乳酸菌。異型乳酸醱酵可表示為：



2. 根黴菌

根黴菌多數採用米根黴菌(*Rhizopus oryzae*)，米根黴是台灣民間傳統米酒所使用主要菌種之一，此類菌種製成之白麴顏色從灰白色至褐色不一，端賴孢子產生數量而定，近年台灣興起使用米糠散麴來醱酵米酒。傳統的米根黴菌醱酵採

用游離細胞在攪拌罐中進行，米根黴菌的菌絲發達，游離細胞醱酵過程中米根黴菌會形成很大的菌絲團，引起氧氣及其它營養物質的傳遞困難，造成產酸速率低、生產不穩定等缺點。故以固定化米根黴菌醱酵能使菌絲均勻地分佈在固定介質上，在一定程度上緩解這一問題。

根黴菌與乳酸菌相比，醱酵過程很少發生乳酸的消旋作用，有利於制得純淨的*l*-乳酸。由於人體含有的*l*-乳酸脫氫酶只能分解*l*-乳酸，從保健的角度出發在食品和醫藥中應儘量使用*l*-乳酸。

(四) 乳酸分析方法

利用微生物醱酵方法生產乳酸的過程中，常見的*l*-乳酸及*d*-乳酸含量測定分析，可利用高效能液相層析法(high-performance liquid chromatography, HPLC)、氣相層析法(gas chromatography, GC)及高效毛細管電泳層析法(high-performance capillary electrophoresis, HPCE)檢測。乳酸之鏡像異構物的物理化學性質均相似，只具有不同旋光體的結構，所以在對乳酸鏡像異構物進行分析時，即需將樣品中的鏡像異構物進行分離方可進行分析(Skoog, 2004)。

1. 高效能液相層析法

利用高效能液相層析儀來測定醱酵液中*d*-乳酸和*l*-乳酸的濃度，其層析管柱必須使用可分辨光學異構物之管柱，如：*Chiralpak MA+*、*ASTEC CLC*及*SUMICHIRAL OA-6100*，其移動相：1-5 mM CuSO₄，可於液內添加5% (v/v) 乙腈(acetonitrile)，Detector：UV 236-254 mm，溫度：室溫(Omole et al., 1999; Olutosin et al., 2001; Ewaschuk et al., 2004)。

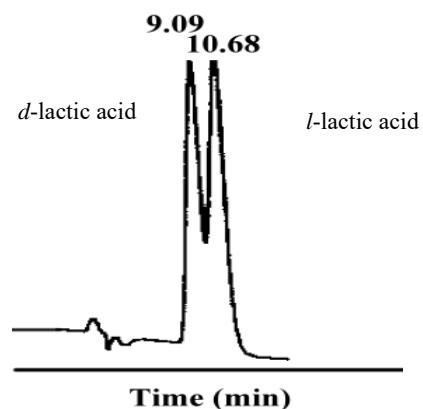


圖 4. 以高效能液相層析儀鑑定 *l*-乳酸及 *d*-乳酸光學異構化合物

Column: *Chiralpak MA+*, Eluent: 2 mM CuSO₄, Flow: 0.5 mL min⁻¹; Detector : UV 254 mm

2. 氣相層析法

利用氣相層析儀來測定醱酵液中乳酸總量分析，可分析經離心所得之醱酵上清液實施甲基衍生化合物，管柱為可使用DB-Wax。

若需測定醱酵液中*d*-乳酸和*l*-乳酸的濃度，其層析管柱必須使用可分辨光學異構物之管柱，如：Chirasil-DEX capillary columns。

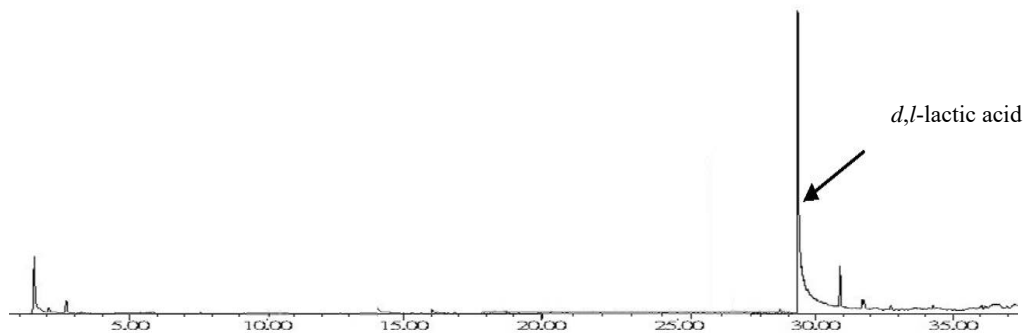


圖 5. 以氣相層析儀鑑定乳酸化合物

Column: DB-Wax (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 μm film thickness, J&W Scientific); Oven: 50°C (2 mins), 50-220°C (5°C min⁻¹); injection temp.: 270°C; FID temp.: 250°C; split ratio: 1:10.

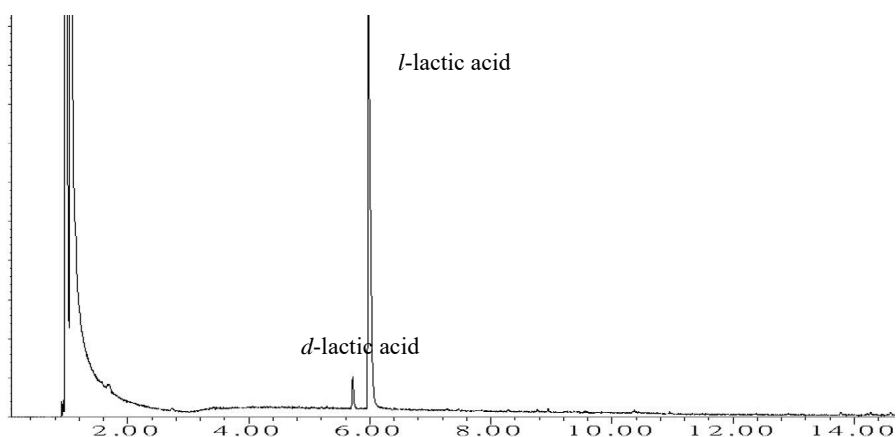


圖 6. 以氣相層析儀鑑定 *l*-乳酸及 *d*-乳酸光學異構化合物

3. 高效毛細管電泳層析法

毛細管電泳為近年來快速分析之層析儀器，其原理為利用毛細管在高電場之下，進行毛細管柱區域電泳。Choi等人(2001)指出，此儀器分離原理為利用分析物在緩衝溶液中，電場中所解離之離子電荷及其質量比值不同而有不同之電泳遷移率(electrophoresis mobility)，因遷移速率不同達到分離的效果。

然而，毛細管電泳應用於鏡像異構物的分離，即可以將鏡像選擇劑於緩衝溶液中，並與分析物一同注入未經修飾或填充的毛細管中進行分析；或將鏡像選擇劑溶於緩衝溶液中，並與分析物一同注入經塗覆修飾或填充不具鏡像選擇性

靜相的毛細管中進行分析；或毛細管內填充或塗覆修飾鏡像選擇劑，將分析物注入後，以適合的緩衝溶液進行分析。鏡像選擇劑中，可選擇環糊精(cyclodextrin)，環糊精其結構為葡萄糖的環狀寡聚物。而具有六個、七個及八個葡萄糖單體所形成的環狀寡聚物分別被命名為α-、β-及γ-環糊精，這三種也是鏡像分析中最常見的環糊精類鏡像選擇劑(Caplan et al., 1989)。

以毛細管電泳應用於*d*-乳酸及*l*-乳酸分析，毛細管管柱可以使用polyacrylamide管柱，電壓為-20 kV，溫度：20°C，Buffer: phosphate buffer 200 mM加入β-環糊精。

(五) 農業廢棄物的乳酸醱酵

為了更好的利用農業廢棄物及提高其綜合利用率、減少傳統化學方法及秸稈焚燒過程造成的環境污染。因此，合理開發和科學利用這一豐厚天然資源是各國政府及科學家一直推動、且投入大量人力及資金進行研究和開發的重點領域。近幾年國內外科研人員利用物理、化學的方法處理農業廢棄物秸稈，其中以農業廢棄物進行乳酸發酵之發展極佳。

四、生物可分解性塑膠

合成高分子材料的來源絕大部分是石油，而石油屬於不可再生能源。近年來被人們大量的使用消耗，按照目前的消耗速度，以化石原料之高分子工業在數十年後將遇到材料來源短缺的問題。此外，隨著高分子的用途不斷擴大和消費量的日與俱增，大量高分子材料的廢棄物產生，並對生態環境造成嚴重的影響。因此許多先進國家已經對此類的材料加以限制使用和強制回收，以降低其對環境生態之衝擊。在這些外在環境的影響下，「綠色環保」材料的構想便逐漸萌芽、產生，進而被提倡。而「綠色環保」材料，即是材料製造所用的原料屬於可再生資源，可減少或避免石油的消耗，於製造過程中沒有污染的產生，且在廢棄不用後，能夠回收利用或在自然分解後，回歸自然。生物可分解性高分子材料，即為廢棄不用後，在一定的條件下會自動分解而回歸自然。其所包含之範圍非常廣闊(Rouilly and Rigal, 2002)，除材料製造所用的原料應屬於可再生資源之外，一些微生物及酵素經分解後之產物亦包括其內(Chandra and Rustgi, 1998)。故我們將其分成四大類，即：

1. 分類 1：聚合物來自於生質能源(biomass)，如：從農業資材，如：澱粉、纖維素等，所製成之高分子材料。
2. 分類 2：聚合物來自於微生物之產物，如：PHAs (polyhydroxyalkanoates)。
3. 分類 3：聚合物之單體為來自於農業資材，再經傳統及化學合成法所得之產物。
4. 分類 4：聚合物之單體及聚合，均使用傳統及化學合成法所得之產物。

以上之分類，我們亦可分成二大類為農業資材聚合物(agro-polymer)(分類 1)及生物可分解性聚酯化合物(biodegradable polyesters)(分類2-4)(Averous, 2004)。然而，在眾多的可生物分解性高分子材料中，又以人工合成高分子的聚乳酸最受到眾人矚目。

(一) 聚乳酸的應用及重要性

聚乳酸，簡稱PLA，為一聚合物，其單體為乳酸所聚合而生成，最早為在1893年由Bischoff和Walden所發現，然而事實上早期合成的這些高分子，分子量僅約只有幾千之寡聚合物。直至1954年，Du Pont的科學家們發現可以合成高分子量聚乳酸的方法，且其具有生物可分解(bioresorbable)、生物配合性(biocompatible)及也可應用於醫藥方面等之特性(Ouchi and Ohya, 2004)。最初PLA因須較高之成本，故發展之重點為在於生物醫學材料等，而現今因科技之進步，PLA已大量應用於包裝方面(Perepelkin, 2002)且有許多產品之出現使製造成本相對降低(Gruber and O'Brien, 2002; Kawahima et al., 2002)。然而，PLA之製造有以下之優點(Gewin, 2003; Sawyer, 2003):

1. 原料為從可再生之農作物所獲得，如：玉米、甘藷等。
2. 其製程消耗大量之二氧化碳 (carbon dioxide, CO₂)。
3. 其提供了有效節省能源。
4. 其為一可再生循環及可堆肥化(compostable)之材料。
5. 可促進農業經濟之發展。

經濟學者研究顯示乳酸聚合形成PLA，且應用於包裝容器上，在經濟上為一合理之材料(Dattaa et al., 1995; Sawyer, 2003)，故從乳酸聚合做為包裝容器物，為一極佳之選擇(Gruber and O'Brien, 2002; Kawahima et al., 2002)。

聚乳酸可提供消費者於最終使用用途之優點，如：避免支付綠色租稅(green tax)及與日本京都議定書之會議結論規定均無抵觸，故PLA於近年來，在需求市場，已快速變成包裝材料之最佳選擇(Dorgan et al., 2001)。事實上，PLA可做為較短耐儲時間之食品包裝聚合物，如：容器、飲料杯、聖代冰淇淋和沙拉盒、香煙、餅乾等的外層透明包裝紙(overwrap)、薄層薄膜及發泡包裝...等之應用。除此之外，加熱成型之PLA容器如使用於零售新鮮水果及蔬菜市場，亦為一可拓展應用之方向(Dorgan et al., 2001)。

聚乳酸高分子由於其應用廣泛，因此文獻上對於其合成、製備有許多探討(Ouchi and Ohya, 2004)。以下即從最初之纖維素原料至形成乳酸單體、聚合成型，至降解等整個製備過程及其應用方向等加以討論。

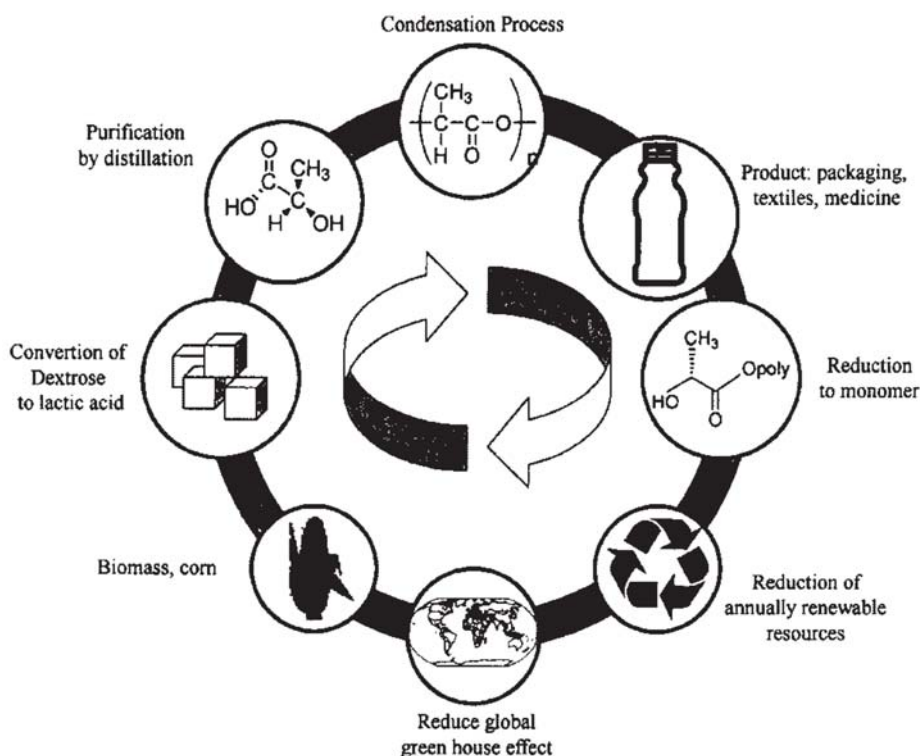


圖 7. 聚乳酸生命週期循環圖(Hartmann and Whiteman, 2000)

(二) 聚乳酸之性質與特性

高分子性質與特性會影響其應用性，如：應用於容器、生物或醫學上。而影響聚乳酸材料在應用時之性質表現主要因素包括有：聚乳酸之光學活性、分子量與結晶性等。

1. 聚乳酸之光學活性

聚乳酸為一高分子化合物，而其結構可分成以下幾類：

- (1) *l*(-)-lactide 開環聚合可得 poly(*l*(-)-lactide)，此為 L 型聚乳酸，簡稱為 LPLA；
- (2) *d*(+)-lactide 開環聚合可得 poly(*d*(+)-lactide)，此為 D 型聚乳酸，簡稱為 DPLA；
- (3) 由 *dl*-lactide 開環聚合可得 poly(*dl*-lactide)，此為 DL 型聚乳酸，簡稱為 DLPLA；
- (4) 由 *meso*-lactide 開環聚合可得 poly(*meso*-lactide)，此為 *meso* 型聚乳酸，簡稱為 *meso*-PLA。

LPLA及DPLA的高分子鏈排列較為規則，所以較容易有結晶排列，稱為半結晶(semicrystalline)的結構；而DLPLA與*meso*-PLA因分子鏈的不規則排列，所以其結構是呈現無定形的(amorphous)，其結構如圖8所示(Hutmacher, 1996)。Hyon等人(1997)研究顯示，使用環狀雙分子開環聚合而成的聚乳酸，即使反應溫度與時間不同，也不會影響聚乳酸之光學旋轉角度。

2. 分子量

分子量是決定聚乳酸力學與降解性質的重要因素，如通常應用作為生物醫學之用須高分子量聚乳酸，因其具有較強之力學性質，且降解時間較慢；而較低分子量的聚乳酸則因其力學強度通常太低，同時降解太過迅速，只能作為一般用途使用(Jamashidi et al., 1988; Cam et al., 1995)。

3. 結晶性

結晶度會影響材料的力學性質、膨潤程度與降解的速率。結晶度相對應的是高分子材料中結晶區域所佔的比例大小，對聚乳酸分子而言，其結晶度除了受到分子量影響外，

更主要受合成之環狀雙分子的光學活性影響，俱單一光學相的高分子，如poly(*l*-lactide)，其結晶性較佳，力學強度也較強，降解速度會較慢。反之，若加入其他光學相分子所聚合

出的高分子，如poly(*dl*-lactide)，則會影響原先的結晶性，使結晶度降低，也致使降解速度變快(Tice and Cowsar, 1984)。因此結晶度高低亦是此高分子在應用上主要考量因素之一。

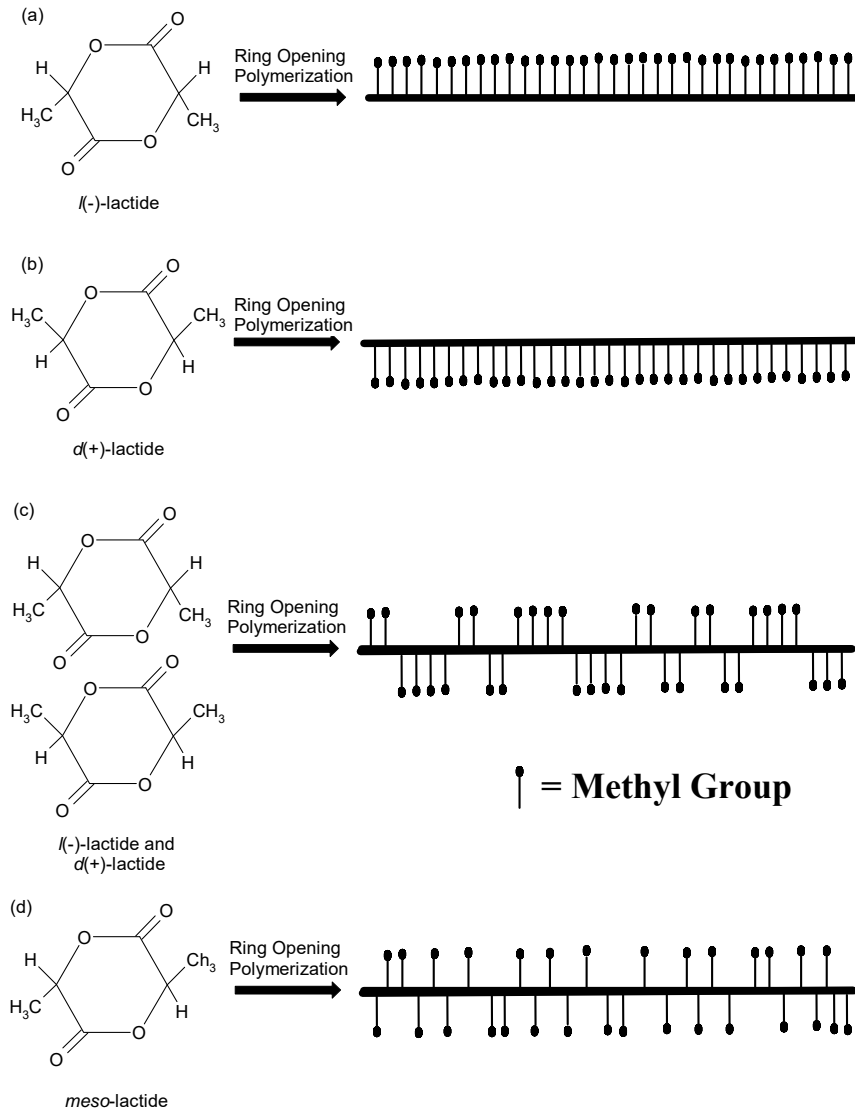


圖 8. 聚乳酸化學結構式(Hutmacher, 1996)

(a)poly(*l*-lactide) (b) poly(*d*+)-lactide) (c) poly(*dl*-lactide) (d) poly(*meso*-lactide)

(三) 聚乳酸之合成

1. 聚乳酸之合成法

低分子量聚乳酸分子量約在數千之間，而高分子量聚乳酸則通常定義為分子量超過一萬之聚乳酸。合成聚乳酸有兩種方式，一為將乳酸原液行縮聚合反應(polycondensation)，

另一為將乳酸環狀雙分子(lactide)行開環聚合反應(ring-opening polymerization)，縮聚合反應可達數千分子量，此即低分子量聚乳酸的主要合成方法，而開環聚合反應則因沒有水分子破壞高分子鏈聚合，所以可合成高分子量聚乳酸，合成高低分子量聚乳酸高分子之流程，如圖9所示(Hartmann, 2000)。

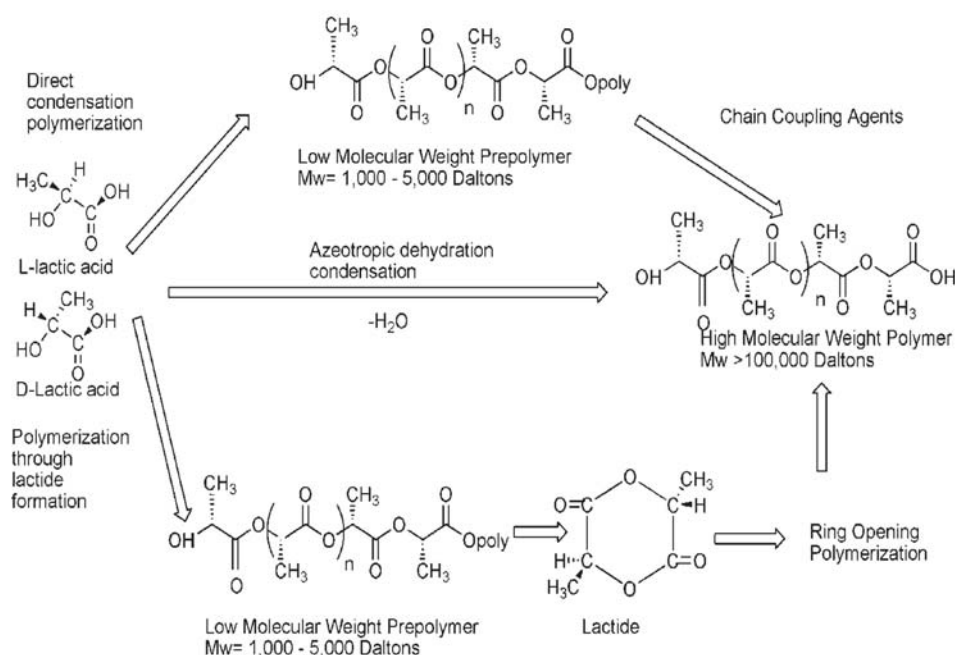


圖 9. 合成高分子量聚乳酸之流程圖(Hartmann, 2000)

(1) 低分子量聚乳酸之合成

首先合成低分子量聚乳酸之方法為縮合反應，為將乳酸原液以縮聚合反應，形成以包含多個lactyl單元為主體之聚合物，即將乳酸加熱，直接在130°C-190°C間反應，反應過程中乳酸縮聚合時所產生的水，可藉由真空或通氮氣移走，有時也會使用催化劑如Sb₂O₃ (Hiltunen et al., 1997)。Hyon等人(1997)研究顯示，縮聚合反應所聚合出聚乳酸，其重量平均分子量最多不超過20000 g mol⁻¹，且發現分子量受反應時真空度所影響，而不管是poly(*l*-lactide)或poly(*dl*-lactide)縮聚合，當溫度超過220°C時，lactide就開始生成，若加入催化劑Sb₂O₃，則可將lactide生成溫度降到180°C。利用縮聚合反應所聚合出的聚乳酸，其中平均分子量最多為32000 g mol⁻¹。

(2) 高分子量聚乳酸之合成

合成高分子量聚乳酸，通常是將乳酸縮聚合成寡聚物，再反應成環狀雙分子，而後再將之行開環聚合反應。使用開環聚合反應最大的優點在於聚合過程中不必有除水的步驟。環狀雙分子開環聚合反應方法主要有二種，即為溶液聚合(solution polymerization)及整體聚合(bulk polymerization)等方法，第一種方法即為單體在溶劑中聚合。其反應過程是使單體溶於適合的溶劑中然後聚合，然而必須選擇單體與高分子都能溶解的溶劑，起始單體溶液濃度也必須被控制，避

免造成聚合後的高分子溶液因濃度太高而黏度變太高，如此會有混合不均情形。第二種方法為較廣泛採用的，於此法，單體聚合在高於其熔點的溫度下反應，不需要添加任何溶劑。其反應溫度約在110-190°C之間。在此溫度範圍內，單體可在熔融狀態時進行聚合反應。將反應完成固化後的高分子溶解在二氯甲烷、氯仿等，再將此溶液過濾後注入過量的非溶劑中，如此可達到再純化的目的。

2. 影響聚合反應之變數

在聚乳酸系列高分子聚合反應中，無論採用何種合成方式或使用何種單體合成高分子，都必須重視單體純度、催化劑種類與濃度(Hiltunen et al., 1997; Hyon et al., 1997)、反應溫度和反應時間效應(Anderson and Shive, 1999)對聚乳酸分子量、分子量分佈與產率所造成之影響。

(四) 聚乳酸之降解

聚乳酸之降解可分為三部份來探討，分別為水解反應、降解機制與代謝作用。水解反應造成聚乳酸高分子之斷鏈，從而導致了聚乳酸之降解，降解後之小分子或乳酸則須經人體代謝作用，將之完全吸收或排出體外。

1. 水解反應

聚酯類生物可吸收高分子化合物的降解，主要是由水解反應所造成。而水解反應有時可被酸、鹼或酵素催化，所以

一般將水解降解反應分為酵素催化型及非酵素催化型(簡單水解型)兩大類。

2. 降解機制

經由水解反應主導降解反應之生物可吸收高分子,其對水的通透性及溶解度,通常是決定此高分子降解速度的一個重要指標。對聚酯類高分子而言,這兩個性質再加上不穩定酯鍵的水解反應性,幾乎可決定了這個高分子的降解行為。這一類生物可吸收材料的巨觀降解行為,又可分為兩種主要之模式(Göpferich, 1996),即主體的水解(bulk hydrolysis)及表面的腐蝕(surface erosion)等模式。聚乳酸降解會影響高分子的分子量、分子量分佈、重量、含水率與結晶型態等性質。

3. 代謝途徑

生物可降解性高分子具有特殊的分解性行為,於生物有機體內會逐漸裂解,水解降解後並不會立即被體內所吸收,而是必需經過體內一連串的代謝反應,轉化為更小的分子才能被吸收代謝。例如聚乳酸最主要都是經由檸檬酸周期循環(tricarboxylic acid cycle, TCA)代謝。聚乳酸於生物體內分解之產物為乳酸,這些酸將會經過代謝過程後最終轉換為水及二氧化碳,藉由呼吸作用排出體外,經由尿液及糞便而排出的佔極少部分(Bostman et al., 1990)。生物可吸收高分子的降解行為不只是跟高分子本身的性質有關,而且降解行為還取決於高分子所欲應用的環境。所以吾人可根據所欲應用的條件,去共聚、交聯或加工處理這類的生物可吸收高分子,以改變它的形態、通透性、機械性質等,以符所需之性質。

(五) 聚乳酸之應用

由乳酸所聚合而成的聚乳酸之首件商業化之產品為應用於生物醫學方面,即為可由生物體吸收之縫合用的線。之後,許多不同之生物醫學裝置逐漸發展。因此聚乳酸應用於醫學方面,非常廣泛,因為聚乳酸具有生物可吸收性及生物可相容性之特點(Gisha and Pillai, 2011),但此時期聚乳酸之製程成本非常昂貴。然而,自從聚乳酸之製程成本降低時,聚乳酸則可多方面的應用,其商業化之產品亦呈現多樣化。乳酸作為各種產品之應用,其機械性質較PS及PET塑膠良好,如:吸水率及熱粘性,且其成本逐漸降低,故於十年內,預估聚乳酸之產量會急速增加。

五、結論

現今,合成高分子材料之來源絕大部分為石油,而石油屬於不可再生能源。另外,隨著高分子的用途不斷擴大和消

費量的日與俱增,大量高分子材料的廢棄物產生,並對生態環境造成嚴重的影響。因此,「綠色環保」材料的構想便逐漸萌芽、產生及提倡。而生物可降解性高分子材料,即為「綠色環保」材料之一環,其中,生物可降解性塑膠—聚乳酸(PLA),即為現今最熱門之產品。因此本篇論文,即為介紹有機溶劑製漿後之漿料,經糖化、微生物醱酵生成乳酸、乳酸聚合形成聚乳酸之方法及特性等,以供讀者參考。

六、參考文獻

1. Anderson, J.M., M. Shive. (1999) Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 28: 5-24.
2. Bhardwaj, N.K., S.K. Goyal, A. Gupta, J.S. Upadhyaya, A.K. Ray. (2005) Soda and soda-anthraquinone pulping of rice straw. *Appita J*. 58(3): 180-185.
3. Bogaert, J.C., P. Coszach. (2000) Poly(lactic acids): a potential solution to plastic waste dilemma. *Macromol. Symp*. 153: 287-303.
4. Bostman, O., E. Hirvensalo, J. Makinen, P. Rokkanen. (1990) Foreign-body reactions to fracture fixation implants of biodegradable synthetic polymers. *J. Bone Joint Surg*. 72: 592-596.
5. Cam, D., H. Suong, Y. Ikada. (1995) Degradation of high molecular weight poly(l-lactide) in alkaline medium. *Biomaterials*. 16: 833-843.
6. Caplan, Y.H., B. Levine. (1989) Abbott phenacyclidine and barbiturates abused drug assays: evaluation and comparison of ADx FPIA, TDx FPIA, EMIT, and GC/MS methods. *J. Anal. Toxicol*. 13(5): 289-292.
7. Chandra, R., R. Rustgi. (1998) Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci*. 23: 1273-1335.
8. Choi, J.G., M. Kim, R. Dadoo, R.N. Zare. (2001) Electrophoretion: a new method for enhancing resolution in electrokinetic separations. *J. Chrom. A*. 924: 53-58.
9. Ewaschuk, J.B., J.M. Naylor, W.A. Barabash, G.A. Zello. (2004) High-performance liquid chromatographic assay of lactic, pyruvic and acetic acids and lactic acid stereoisomers in calf feces, rumen fluid and urine. *J. Chrom. B*. 805: 347-351.

10. Gewin, V. (2003) Genetically modified corn-environmental benefits and risks. *PLoS Biol.* 1: 15-19.
11. Gruber, P.R., M. O'Brien. (2002) "Polylactides. "NatureWorks™ PLA"", in: *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Doi, Y., A. Steinbuchel. Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 235- 250.
12. Göpferich, A. (1996) Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials.* 17: 103-114.
13. Hans, R.K. (2001) Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere.* 43: 49-54.
14. Hartmann, M.H., N. Whiteman. (2000) TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference, Chicago, IL, United States, pp. 467-474.
15. Heriban, V., J. Skara, E. Sturdik, J. Ilavsky. (1993) Isolation of free lactic acid using electrodialysis. *Biotechnol. Tech.* 7: 63-68.
16. Hiltunen, K., V.J. Seppa, H. Mika. (1997) Effect of Catalyst and Polymerization Conditions on the Preparation of Low Molecular Weight Lactic Acid Polymers. *Macromolecules.* 30: 373-379.
17. Hofvendalh, K., H.B. Hahn. (2000) Factors affecting the fermentative lactic acid production from renewable resources. *Enzyme Microb. Tech.* 26: 87-107.
18. Holten, C.H., A. Muller, D. Reh binder. (1971) *Lactic acid: properties and chemistry of lactic acid and derivatives.* Weinheim: Verlag Chemie.
19. Hutmacher, D. (1996) A review of material properties of biodegradable and bioresorbable polymers and devices for GTR and GBR applications. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants.* 11: 667-678.
20. Hyon, S.H., K. Jamshidi, Y. Ikada. (1997) Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials.* 18: 1503-1508.
21. Jain, R., H. Navnit, A. Shah, M. Wassem, T.C. Rhodes. (1998) Controlled drug delivery by biodegradable poly(ester) devices: different preparative approaches. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 24(8): 703-727.
22. Jamashidi, K., S.H. Hyon, Y. Ikada. (1988) Thermal characterization of polylactides. *Polymer.* 29: 2229-2234.
23. Kawahima, N., S. Ogawa, S. Obuchi, M. Matsuo, T. Yagi. (2002) "Polylactic acid "LACEA"", in: *biopolymers. Polyesters iii. applications and commercial products*, 1st edition, Doi, Y., A. Steinbuchel. Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 251-274.
24. Kulkarni, A.G., R.M. Mathur, A. Panda. (1989) Nature of spent liquors from pulping of non-wood fibrous raw material. *Tappi Proc. Conf. Inter. Symp. on Wood and Pulp. Chem, Raleigh (USA)*, pp. 485-492.
25. Nassar, M.M. (2003) High yield acid and neutral sulfite cooking of rice straw. *Cellulose Chem. Technol.* 37(5-6): 487- 495.
26. Nikolov, T., N. Bakalova, S. Petrova, R. Benadova, S. Spasov, D. Kolev. (2000) An effective method for bioconversion of delignified waste-cellulose fibers from the paper industry with a cellulase complex. *Bioresour. Technol.* 71: 1-4.
27. Olutosin, O.O., N. Germain, M.N. Jonathan, A.Z. Gordon. (2001) Both L- and D-lactate contribute to metabolic acidosis in diarrheic calves. *J. Nutr.* 131: 2128-2131.
28. Omole, O.O., D.R. Brocks, G. Nappert, J. Naylor, G.A. Zello. (1999) High- performance liquid chromatographic assay of (±)-lactic acid and its enantiomers in calf serum. *J. Chrom. B.* 727: 23-29.
29. Perepelkin, K.E. (2002) Polylactide Fibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. *A Review Fibre Chem.* 34: 85-100.
30. Rathin, D. (1995a) The technology and economy potential of polylactic acid and its ramification. *FEMS Microbiol. Rev.* 16: 221-231.
31. Rathin, D. (1995b) Hydroxycarboxylic acid. *Encyclo. Chem. Technol.* 13: 1042-1062.
32. Rodriguez, A., A. Moral, L. Serrano, J. Labidi, L. Jimenez. (2008a) Rice straw pulp obtained by using various methods. *Biores. Technol.* 99: 2881-2886.
33. Rouilly, A., L. Rigal. (2002) *Agro-materials: a bibliographic*

- review. *J. Macromol. Sci.-Part C. Polym. Rev.* 42 (4): 441-479.
34. Sawyer, D.J. (2003) Bioprocessing - no longer a field of dreams. *Macromol. Symp.* 201: 271-282.
35. Skoog, D.A. (2004) Principles of instrumental analysis, Harcourt Brace Jovanovich College Publishers, New York, pp. 714-716.
36. Snook, J.B. (1994) Thesis, Michigan State University, East Lansing 1994, 130 pp.
37. Tice, T.R., D.R. Cowsar. (1984) Biodegradable controlled-release parenteral systems. *J. Pharm. Technol.* 8:26-35.
38. Vick-Roy, T.B. (1985) Lactic acid. In: Moo-Young, editor. *Comprehensive Biotechnology*. Toronto: Pergamon Press. pp. 761-776.
39. Yaser, Z.S., M.R. Jamshid, R.C. Pejman, M.B. Khajehchian. (2007) Study on cellulose degradation during organosolv delignification of wheat straw and evaluation of pulp properties. *Iran. Polym. J.* 16: 83-96.
-
- * 何振隆 行政院農委會林業試驗所木材纖維組副研究員
- * Chen-Lung Ho, Associate Scientist of Division of Wood Cellulose, Taiwan Forestry Research Institute.
- ** 蘇裕昌, 國立中興大學森林學系教授
- ** Dr. Yu-Chang Su, Professor, Dept. of Forestry, National Chung-Hsing University