



国际制造业先进技术译丛

生物降解聚合物 及其在工农业中的 应用



**Biodegradable polymers
for industrial applications**

(美) Ray Smith 编著
戈进杰 王国伟 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际制造业先进技术译丛

生物降解聚合物及其 在工农业中的应用

Biodegradable polymers for
industrial applications

(美) Ray Smith 编著
戈进杰 王国伟 译



机械工业出版社

本书主要介绍生物降解聚合物及其在工农业中的应用。第一部分主要介绍生物降解聚合物的分类和发展,包括生物合成的聚羟基烷酸酯、脂肪聚酯、淀粉基聚合物,以及改性聚烯烃和化学合成聚酯酰胺;第二部分主要介绍生物降解聚合物的生产原料,包括多糖、天然纤维素、可再生林产资源、蛋白质和乳酸等天然原料;第三部分对生物降解聚合物材料的性能和降解机理分别进行介绍,包括生物降解材料的相关标准规定和生物降解能力的评估方法,各种材料生物降解的方式和机理等;第四部分主要介绍生物降解聚合物的工农业应用,包括在包装、农业生产等领域中的应用、后处理以及环境影响评估的方法等。

合同登记号: 01-2008-3266

Original English language edition published by Woodhead Publishing Ltd.

Copyright © 2005 Woodhead Publishing Limited.

All Rights Reserved Woodhead Publishing Limited.

本书中文简体翻译版由机械工业出版社独家出版,并在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可,不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

图书在版编目(CIP)数据

生物降解聚合物及其在工农业中的应用/(美)史密斯(Smith, R.)
编著;戈进杰,王国伟译. —北京:机械工业出版社,2010.5

(国际制造业先进技术译丛)

ISBN 978-7-111-30578-1

I. ①生… II. ①史…②戈…③王… III. ①生物降解—聚合物—
应用—工业 ②生物降解—聚合物—应用—农业 IV. ①X172

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第082750号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:赵晓峰 责任编辑:曲彩云

版式设计:霍永明 责任校对:陈延翔

封面设计:鞠 杨 责任印制:

印刷厂印刷

2011年1月第1版第1次印刷

169mm×239mm·26印张·549千字

0001— 册

标准书号:ISBN 978-7-111-30578-1

定价:86.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

社服务中心:(010)88361066

销售一部:(010)68326294

销售二部:(010)88379649

读者服务部:(010)68993821

策划编辑:(010)88379782

网络服务

门户网:<http://www.cmpbook.com>

教材网:<http://www.cmpedu.com>

封面无防伪标均为盗版

译丛序言

一、制造技术长盛永恒

先进制造技术是 20 世纪 80 年代提出的，由机械制造技术发展而来。通常可以认为它是将机械、电子、信息、材料、能源和管理等方面的技术，进行交叉、融合和集成，综合应用于产品全生命周期的制造全过程，包括市场需求、产品设计、工艺设计、加工装配、检测、销售、使用、维修、报废处理、回收利用等，以实现优质、敏捷、高效、低耗、清洁生产，快速响应市场的需求。因此，当前的先进制造技术是以产品为中心，以光机电一体化机械制造技术为主体，以广义制造为手段，具有先进性和时代感。

制造技术是一个永恒的主题，与社会发展密切相关，是设想、概念、科学技术物化的基础和手段，是所有工业的支柱，是国家经济与国防实力的体现，是国家工业化的关键。现代制造技术是当前世界各国研究和发展的主题，特别是在市场经济高度发展的今天，它更占有十分重要的地位。

信息技术的发展并引入到制造技术，使制造技术产生了革命性的变化，出现了制造系统和制造科学。制造系统由物质流、能量流和信息流组成，物质流是本质，能量流是动力，信息流是控制；制造技术与系统论、方法论、信息论、控制论和协同论相结合就形成了新的制造学科。

制造技术的覆盖面极广，涉及到机械、电子、计算机、冶金、建筑、水利、电子、运载、农业以及化学、物理学、材料学、管理科学等领域。各个行业都需要制造业的支持，制造技术既有普遍性、基础性的一面，又有特殊性、专业性的一面，制造技术具有共性，又有个性。

我国的制造业涉及以下三方面的领域：

- 机械、电子制造业，包括机床、专用设备、交通运输工具、机械装备、电子通信设备、仪器等；
- 资源加工工业，包括石油化工、化学纤维、橡胶、塑料等；
- 轻纺工业，包括服装、纺织、皮革、印刷等。

目前世界先进制造技术沿着全球化、绿色化、高技术化、信息化、个性化和服务化、集群化六个方面发展，在加工技术上主要有超精密加工技术、纳米加工技术、数控加工技术、极限加工技术、绿色加工技术等，在制造模式上主要有自动化、集成化、柔性化、敏捷化、虚拟化、网络化、智能化、协作化和绿色化等。

二、图书交流源远流长

近年来,国际间的交流与合作对制造业领域的发展、技术进步及重大关键技术的突破起到了积极的促进作用。制造业科技人员需要及时了解国外相关技术领域的最新发展状况、成果取得情况及先进技术应用情况等。

必须看到,我国制造业与工业发达国家相比,仍存在较大差距。因此必须加强原始创新,在实践中继承和创新,学习国外的先进制造技术和经验,提高自主创新能力,形成自己的创新体系。

国家、地区间的学术、技术交流已有很长的历史,可以追溯到唐朝甚至更远一些,唐玄奘去印度取经可以说是一段典型的图书交流佳话。图书资料是一种传统、永恒、有效的学术、技术交流载体,早在20世纪初期,我国清代学者严复就翻译了英国学者赫胥黎所著的《天演论》,其后学者周建人翻译了英国学者达尔文所著的《物种起源》,对我国自然科学的发展起到了很大的推动作用。

图书是一种信息载体,图书是一个海洋,虽然现在已有网络、光盘、计算机等信息传输和储存手段,但图书更具有广泛性、适应性、系统性、持久性和经济性,看书总比在计算机上看资料更方便,不同层次的要求可以参考不同层次的图书,不同职业的人员可以参考不同类型的技术图书,同时它具有比较长期的参考价值和收藏价值。当然,技术图书的交流具有时间上的滞后性,不够及时,翻译的质量也是个关键问题,需要及时、快速、高质量的出版工作支持。

机械工业出版社希望能够在先进制造技术的引进、消化、吸收、创新方面为广大读者作出贡献,为我国的制造业科技人员引进、纳新国外先进制造技术的出版资源,翻译出版国际上优秀的制造业先进技术著作,从而能够提升我国制造业的自主创新能力,引导和推进科研与实践水平不断进步。

三、选择严谨质高面广

1) 精品重点高质 本套丛书作为我社的精品重点书,在内容、编辑、装帧设计等方面追求高质量,力求为读者奉献一套高品质的丛书。

2) 专家选择把关 本套丛书的选书、翻译工作均由国内相关专业的专家、教授、工程技术人员承担,充分保证了内容的先进性、适用性和翻译质量。

3) 引纳地区广泛 主要从制造业比较发达的国家引进一系列先进制造技术图书,组成一套《国际制造业先进技术译丛》。当然其他国家的优秀制造科技图书也在选择之内。

4) 内容先进丰富 在内容上应具有先进性、经典性、广泛性,应能代表相关专业的技术前沿,对生产实践有较强的指导、借鉴作用。本套丛书尽量涵盖制造业各行业,例如机械、材料、能源等,既包括对传统技术的改进,又包括新的设计方法、制造工艺等技术。

5) 读者层次面广 面对的读者对象主要是制造业企业、科研院所的专家、研究人员和工程技术人员,高等院校的教师和学生,可以按照不同层次和水平要求各取所需。

四、衷心感谢不吝指教

首先要感谢许多积极热心支持出版《国际制造业先进技术译丛》的专家学者,积极推荐国外相关优秀图书,仔细评审外文原版书,推荐评审和翻译的知名专家,特别要感谢承担翻译工作的译者,对各位专家学者所付出的辛勤劳动表示深切敬意,同时要感谢国外各家出版社版权工作人员的热心支持。

本套丛书希望能对广大读者的工作提供切实的帮助,欢迎广大读者不吝指教,提出宝贵意见和建议。

机械工业出版社

译者前言

随着人类环境意识的提高,生物降解聚合物取代传统石油基聚合物已经成为发展的主要趋势。但是,目前的生物降解聚合物材料性能较低且成本高昂,这就使得人们在很大程度上还不能够接受,同时也说明人们对于生物降解聚合物的研究还远远不够。从生物降解聚合物材料的开发到广泛使用,通常需要相当长的时间去探索相关的理论基础和生产技术,并形成参考著作供人类共享。目前关于生物降解聚合物的著作也非常有限,同时也显得更为珍贵。

本书由 Ray Smith 编著,由来自世界各地的相关研究者进行综述,主要讨论了目前已经研发的生物降解聚合物及其在工农业中的应用。第一部分主要介绍生物降解聚合物的分类和发展,包括生物合成的聚羟基烷酸酯、脂肪聚酯、淀粉基聚合物,以及改性聚烯烃和化学合成聚酯酰胺;第二部分主要介绍合成生物降解聚合物的产品原料,包括多糖、天然纤维素、可再生林产资源、蛋白质和乳酸等天然原料;第三部分对生物降解聚合物材料的性能和降解机理分别进行介绍,包括生物降解材料的相关标准规定和生物降解能力的评估方法,各种材料生物降解的方式和机理等;第四部分主要介绍生物降解聚合物的工业应用,包括在包装、农业生产等领域中的应用、后处理以及环境影响评估的方法等。

本书所介绍的内容主要为生物降解聚合物发展各个方向的前沿进展,因而具有很高的参考价值。我国是一个原料来源和材料制造大国,就更有必要关注环境问题并推广生物降解聚合物材料的使用。在国内,复旦大学留日博士戈进杰曾经于 2002 年编著了《生物降解高分子材料及其应用》一书,对生物降解聚合物的基础知识和应用技术作了详细介绍。为了跟踪国内外的最新进展,丰富国内关于生物降解高分子材料方面的参考著作,并进一步促进国内对于生物降解聚合物的研究和应用,在戈进杰博士的倡议和指导下,复旦大学高分子系王国伟博士承担和完成了该书的主要翻译工作。本书适合于化工、材料学和物理学等领域的本科生和研究生作为参考书或教材,也可对相关领域的专家参考,同时也适合生物降解聚合物的生产、加工和应用领域的科学技术人员作为参考或者启示读物。

本书在翻译的过程中得到了同事和家属的长期支持,在此表示致谢!由于译者水平有限,书中翻译不当之处在所难免,敬请读者不吝赐教!

译者

目 录

译丛序言

译者前言

第一部分 生物降解聚合物的分类和发展

第 1 章 生物降解聚合物材料的分类	2
1.1 前言	2
1.2 天然生物降解聚合物	3
1.2.1 多糖聚合物	3
1.2.2 蛋白质	9
1.2.3 脂质	10
1.2.4 微生物合成聚酯	11
1.2.5 生物衍生单体合成聚酯	12
1.2.6 混合天然聚合物材料	14
1.3 源于石油化工原料制备的生物降解聚合物	14
1.3.1 脂肪聚酯	15
1.3.2 芳香聚酯	17
1.3.3 聚乙烯醇	18
1.3.4 改性聚烯烃	18
1.4 总结	19
1.5 参考文献	20
第 2 章 聚羟基烷酸酯	23
2.1 前言	23
2.1.1 聚羟基烷酸酯的结构	23
2.1.2 聚羟基烷酸酯生产细菌的筛选	25
2.1.3 聚羟基烷酸酯的生物降解性能	27
2.2 聚羟基烷酸酯的力学性能和热性能	27
2.2.1 聚羟基烷酸酯的力学性能	28
2.2.2 二维傅里叶变换红外校正光谱在 PHA 研究中的应用	29
2.2.3 聚羟基烷酸酯的熔融和结晶过程	29
2.3 微生物聚羟基烷酸酯的生产工艺和规模	30
2.3.1 微生物聚羟基烷丁酸酯 (PHB) 和聚羟基丁酸酯共羟基戊酸酯 (PHBV) 的生产	30

2.3.2 微生物聚羟基丁酸酯共羟基己酸酯 (PHBHHx) 的生产	32
2.3.3 微生物中等链长度的聚羟基烷酸酯 (mclPHA) 的生产	34
2.4 聚羟基烷酸酯的应用	34
2.4.1 生物降解包装材料	34
2.4.2 生物植入材料	35
2.5 聚羟基烷酸酯的前景展望	36
2.6 参考文献	36
第3章 氧化生物降解聚烯烃	42
3.1 前言	42
3.1.1 氧化生物降解塑料的特征描述	42
3.1.2 氧化生物降解聚烯烃塑料的定义	42
3.2 聚烯烃的过氧化反应	43
3.2.1 基元化学反应	43
3.2.2 化学添加剂	44
3.3 聚烯烃使用寿命的控制	45
3.3.1 长期使用寿命控制	45
3.3.2 短期使用寿命控制	45
3.4 聚烯烃的氧化降解	46
3.5 聚烯烃的需氧生物降解	48
3.6 氧化生物降解聚烯烃的应用	48
3.6.1 含酮共聚物	49
3.6.2 Scott/Gilead 技术	49
3.6.3 EPI 技术	50
3.7 聚烯烃材料的环境影响	50
3.7.1 掩埋处理	50
3.7.2 堆肥处理	51
3.7.3 丢弃处理	52
3.8 氧化生物降解聚烯烃的前景展望	53
3.8.1 聚丙烯 (PP) 和聚苯乙烯 (PS) 塑料的应用	53
3.8.2 厌氧环境中的生物降解	54
3.9 参考文献	54
第4章 开环聚合合成脂肪聚酯的最新进展	57
4.1 前言	57
4.2 开环聚合合成脂肪聚酯	57
4.2.1 脂肪聚酯	57
4.2.2 逐步聚合合成脂肪聚酯	58
4.2.3 开环聚合合成脂肪聚酯	58
4.3 反应型挤出工艺	63

4.4 超临界二氧化碳介质中的内酯和交酯的开环聚合以及脂肪聚酯的加工	66
4.4.1 内酯或交酯在超临界二氧化碳中的开环聚合	66
4.4.2 超临界二氧化碳中脂肪聚酯的加工工艺	70
4.5 脂肪聚酯的前景展望	72
4.6 参考文献	73
第5章 生物降解聚酯酰胺	78
5.1 前言	78
5.2 聚酯酰胺的合成	78
5.2.1 单体的合成	78
5.2.2 聚合物的合成	80
5.2.3 聚合物的降解过程	88
5.3 聚酯肽	91
5.3.1 单体的合成	92
5.3.2 聚合物的合成	93
5.3.3 聚合物的降解过程	97
5.4 总结	98
5.5 附加信息	98
5.6 参考文献	98
第6章 热塑性淀粉生物降解聚合物	105
6.1 前言	105
6.2 淀粉的性能	107
6.2.1 淀粉的种类	107
6.2.2 淀粉颗粒的多样性	108
6.2.3 淀粉的大分子结构	108
6.2.4 淀粉的结晶性	109
6.2.5 淀粉的织态结构	110
6.3 热塑性淀粉及其共混物	111
6.4 改性热塑性淀粉聚合物	114
6.5 热塑性淀粉聚合物的商业化产品	115
6.6 超越传统聚合物应用领域的热塑性淀粉聚合物	116
6.7 热塑性淀粉聚合物的前景展望	117
6.8 附加信息	117
6.9 参考文献	118

第二部分 生物降解聚合物的生产原料

第7章 多糖生物降解聚合物	124
7.1 前言	124
7.2 由单糖和二糖制备的生物降解聚合物	125

7.2.1 简介	125
7.2.2 生物降解商业塑料	127
7.3 由合成多糖制备的生物降解聚合物	130
7.3.1 简介	130
7.3.2 合成多糖的应用	132
7.4 来源于天然多糖的生物降解聚合物	133
7.5 由半纤维素制备的生物降解聚合物的前景展望	135
7.6 参考文献	138
第8章 天然纤维增强生物降解聚合物复合材料	143
8.1 前言	143
8.2 聚合物增强用天然纤维	144
8.3 天然纤维增强聚羧基烷酸酯复合材料	144
8.3.1 天然纤维增强聚羧基烷酸酯复合材料的力学性能	145
8.3.2 天然纤维增强聚羧基烷酸酯复合材料的生物降解性能	148
8.3.3 天然纤维增强聚羧基烷酸酯复合材料的加工工艺	148
8.3.4 天然纤维增强聚羧基烷酸酯复合材料的其他性能	149
8.4 天然纤维增强聚乳酸复合材料	149
8.4.1 天然纤维增强聚乳酸复合材料的力学性能	150
8.4.2 天然纤维增强聚乳酸复合材料的生物降解性能	151
8.4.3 天然纤维增强聚乳酸复合材料的加工工艺	151
8.4.4 天然纤维增强聚乳酸复合材料的其他性能	152
8.5 天然纤维增强淀粉复合材料	152
8.5.1 天然纤维增强淀粉复合材料的力学性能	153
8.5.2 天然纤维增强淀粉复合材料的生物降解性能	155
8.5.3 天然纤维增强淀粉复合材料的加工工艺	156
8.5.4 天然纤维增强淀粉复合材料的其他性能	156
8.6 天然纤维增强豆脂复合材料	156
8.7 天然纤维与合成生物降解聚合物结合制备的复合材料	157
8.8 天然纤维增强生物降解聚合物复合材料的商业化前景展望	158
8.9 总结	159
8.10 附加信息	159
8.11 参考文献	160
第9章 基于可再生林产资源的生物降解聚合物	164
9.1 可再生和增值工业原料木质纤维素生物群制备生物降解聚合物	164
9.1.1 林产生物群——未被充分利用的大量可再生资源	164
9.1.2 石油基聚合物的绿色取代物	166
9.2 纤维素生物降解聚合物合成中的平台化学物质	166
9.2.1 纤维素的结构及其衍生物	166
9.2.2 纤维素聚合物的生物降解性能	167

9.3 半纤维素生物降解聚合物原料及其应用	168
9.3.1 木质林产物中半纤维素成分的组成	168
9.3.2 半纤维素发酵前的预处理	170
9.3.3 微生物法合成生物降解聚羟基烷酸酯的研究历史	172
9.3.4 聚羟基烷酸酯的物理性能与化学性能	173
9.3.5 聚羟基烷酸酯的生物降解性能	174
9.3.6 基于林产原料的聚羟基烷酸酯的研究历史与经济价值	175
9.3.7 基于林产资源的微生物合成聚羟基烷酸酯	176
9.4 补充材料	181
9.4.1 文献和综述资料	181
9.4.2 聚羟基烷酸酯和林产资源相关的网站和链接	182
9.4.3 基于可再生基质的聚羟基烷酸酯聚合物产品的其他问题	182
9.5 总结	183
9.6 参考文献	183
第10章 聚乳酸生物降解塑料	188
10.1 前言	188
10.2 聚乳酸的性能	189
10.2.1 聚乳酸的流变性能	189
10.2.2 聚乳酸的热性能	191
10.2.3 聚乳酸的力学性能	194
10.3 基于聚乳酸的混合物	196
10.3.1 聚乳酸与其他聚合物的混溶性	196
10.3.2 聚乳酸的填料	198
10.3.3 聚乳酸与淀粉的共混物	199
10.4 聚乳酸生物塑料的塑化	203
10.5 聚乳酸的老化和生物降解过程	207
10.6 聚乳酸生物降解塑料的应用	211
10.7 参考文献	212
第11章 生物降解蛋白质纳米颗粒复合材料	219
11.1 前言	219
11.1.1 天然生物降解聚合物	219
11.1.2 纳米复合材料	220
11.1.3 生物降解纳米复合材料	221
11.2 粘土的超声分层	222
11.3 蛋白质纳米复合粒子的挤出加工工艺	225
11.4 蛋白质纳米复合粒子的微观结构和力学性能	226
11.5 总结	231
11.6 参考文献	232

第三部分 生物降解聚合物材料的性能和降解机理

第 12 章 环境友好性生物降解塑料的标准规定	236
12.1 标准的重要性	236
12.1.1 光化学不稳定性（光降解性）聚合物	236
12.1.2 增强氧化性聚合物	237
12.1.3 淀粉填充聚乙烯复合材料	237
12.1.4 标准与规定	238
12.2 生物聚合物	238
12.3 塑料的回收利用	239
12.3.1 回收标准	239
12.3.2 生物活性环境中的回收利用	239
12.4 聚合物的生物降解机理	240
12.4.1 水合生物降解	241
12.4.2 氧化生物降解	241
12.5 实验室研究	243
12.6 生物降解塑料的相关标准与规定	243
12.6.1 相关标准	243
12.6.2 矿化测试工艺	246
12.6.3 生物降解塑料在土壤中的降解	247
12.6.4 模拟风化工艺	247
12.6.5 氧化塑料在土壤中的矿化	247
12.7 生物降解材料的过去与未来	248
12.8 参考文献	250
第 13 章 生物降解聚合物的材料性能	254
13.1 前言	254
13.2 生物降解过程	254
13.3 天然聚合物	257
13.4 微生物聚酯	258
13.5 合成聚酯	259
13.6 聚乳酸	260
13.7 聚羟基乙酸	260
13.8 聚己内酯	261
13.9 聚琥珀酸酯	261
13.10 脂肪-芳香共聚酯	261
13.11 聚原酸酯	262
13.12 聚酸酐	262
13.13 聚碳酸酯和聚亚胺碳酸酯	262

13.14 共混物	263
13.15 水溶性聚合物	263
13.16 生物降解聚合物未来的发展趋势	264
13.17 参考文献	266
第14章 生物降解机理	270
14.1 前言	270
14.2 生物降解机理	271
14.2.1 聚合物链的断裂	272
14.2.2 塑料的降解位点	272
14.2.3 水解降解机理	272
14.2.4 混合降解机理	273
14.3 天然聚合物的生物降解机理	273
14.3.1 天然橡胶和反式聚1,4-异戊二烯	273
14.3.2 木质素	274
14.3.3 煤炭	275
14.4 聚酯的生物降解机理	276
14.4.1 化学合成脂肪聚酯的生物降解	276
14.4.2 聚乳酸和聚乙醇酸	278
14.4.3 生物合成聚酯的生物降解	279
14.5 聚碳酸酯和聚醚的生物降解机理	281
14.5.1 聚碳酸酯	281
14.5.2 聚乙二醇	282
14.5.3 聚丙二醇	284
14.6 聚乙烯醇的生物降解机理	284
14.6.1 聚乙烯醇的生物降解	284
14.6.2 聚乙烯醇的生物降解机理及降解酶	285
14.6.3 聚乙烯醇脱氢酶和缩醛酶作用下的酶促降解	286
14.6.4 基于自由基正离子中间物的聚乙烯醇降解过程	287
14.6.5 聚合物的结构和生物降解过程	287
14.6.6 聚乙烯醇共聚物及其衍生物	287
14.6.7 基于乙烯醇嵌段的生物降解聚合物的设计	288
14.7 聚氨酯的生物降解机理	289
14.7.1 聚氨酯的微生物降解	289
14.7.2 聚氨酯的酶促降解	289
14.8 氨基酸的生物降解机理	291
14.8.1 尼龙	291
14.8.2 聚(ϵ -L-赖氨酸)	292
14.8.3 聚(γ -谷氨酸)	292
14.8.4 藻青素	293

14.8.5 聚天门冬氨酸	293
14.9 杂链聚合物的生物降解机理	294
14.9.1 聚烯烃	294
14.9.2 聚丙烯酸酯和聚氰基丙烯酸酯	295
14.9.3 聚二噁烷酮	296
14.9.4 聚原酸酯	297
14.9.5 聚缩醛	297
14.9.6 聚酸酐	297
14.9.7 聚磷腈	297
14.10 未来的研究趋势	298
14.11 延伸阅读	298
14.12 参考文献	299
第15章 聚合物的酶促降解	316
15.1 前言	316
15.2 烯烃类聚合物	318
15.2.1 聚乙烯	318
15.2.2 聚丙烯	319
15.2.3 聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯	320
15.2.4 聚丙烯酸酯	320
15.2.5 聚醚	320
15.2.6 聚酰胺	321
15.2.7 聚氨酯和聚脲	321
15.2.8 聚酸酐	322
15.3 可水解性聚合物	322
15.3.1 聚乙醇酸	323
15.3.2 聚乳酸	323
15.3.3 聚羟基丁酸酯	323
15.3.4 聚己内酯	324
15.3.5 芳香-脂肪聚酯	325
15.4 天然生物降解聚合物	325
15.4.1 多糖	325
15.4.2 纤维素	326
15.4.3 甲壳质	326
15.4.4 淀粉	327
15.4.5 半纤维素	327
15.4.6 木质素	328
15.4.7 多肽	328
15.5 总结	328
15.6 参考文献	329

第四部分 生物降解聚合物的工农业应用

第 16 章 包装材料用氧化生物降解聚烯烃	336
16.1 前言	336
16.2 包装塑料的特征	337
16.3 氧化生物降解聚烯烃	338
16.3.1 生物降解聚烯烃的性能	338
16.3.2 生物降解聚烯烃的生产成本	340
16.3.3 生物降解聚烯烃的安全性	340
16.4 生物降解聚烯烃的后处理过程	341
16.4.1 生物降解聚烯烃的掩埋处理	341
16.4.2 生物降解聚烯烃的抛弃处理	342
16.4.3 生物降解聚烯烃的堆肥处理	342
16.5 生物降解聚烯烃的回收利用	343
16.5.1 生物降解聚烯烃的循环利用	343
16.5.2 生物降解聚烯烃的焚烧利用	343
16.6 生物降解聚烯烃的环境影响	344
16.6.1 Scott/Gilead 产品	344
16.6.2 EPI 产品	344
16.7 参考文献	344
第 17 章 农业应用中的生物降解塑料	346
17.1 农用塑料栽培	346
17.1.1 农用保护薄膜	346
17.1.2 农用保护薄膜的降解时间控制	351
17.1.3 农业和园艺业的副产品	353
17.2 环境中聚烯烃的氧化生物降解过程	356
17.2.1 过氧化作用过程及其控制	356
17.2.2 抗氧化剂和稳定剂	356
17.2.3 生物降解过程	357
17.3 生物降解塑料对环境的影响	358
17.3.1 普遍观点	358
17.3.2 科学依据	358
17.3.3 生物降解聚乙烯的生态毒性	359
17.4 农用保护薄膜未来的发展趋势	360
17.5 致谢	361
17.6 参考文献	361
第 18 章 超临界二氧化碳中合成生物降解聚己内酯泡沫塑料	364
18.1 前言	364

18.2	聚己内酯泡沫塑料的生产	366
18.3	生产条件对泡沫塑料微孔的影响	369
18.3.1	温度对泡沫结构的影响	369
18.3.2	压力对泡沫结构的影响	370
18.3.3	饱和时间对泡沫结构的影响	371
18.3.4	降压速率对泡沫结构的影响	373
18.4	聚己内酯泡沫塑料的结晶度	374
18.5	总结	376
18.6	参考文献	377
第 19 章	生物降解聚合物在农业中的应用	380
19.1	前言	380
19.2	农业应用材料	381
19.2.1	农业中的主要应用	381
19.2.2	现有应用材料的来源	382
19.2.3	应用材料的配方	383
19.2.4	生物降解塑料的生产工艺	384
19.3	农业应用中生物降解材料的特性评估	385
19.3.1	生物降解的相关性质	385
19.3.2	生物降解材料在栽培过程中对植株产率和谷物质量的影响	387
19.3.3	生物降解材料对环境的影响	390
19.4	生物降解塑料的市场化问题	391
19.4.1	市场成本	391
19.4.2	竞争材料	393
19.5	总结	394
19.6	参考信息	395
19.7	参考文献	395

第一部分

生物降解聚合物的 分类和发展

第 1 章 生物降解聚合物材料的分类

A-M Clarinval and J Halleux, CRIF, France

1.1 前言

目前还没有生物降解聚合物的明确分类方法，但通常可以根据其化学组成、合成方法、工艺过程、经济价值及应用领域等进行分类，每种分类方法都能从不同的方面反映材料的应用价值。在本书中，我们根据生物降解聚合物材料的来源将其分为两类，即来源于天然原料的天然生物降解聚合物材料和由石油加工而成的合成生物降解聚合物材料。

根据化学组成，可以将来源于天然原料的天然生物降解聚合物分为六个亚类：

- 1) 多糖类，例如淀粉、纤维素、木质素和甲壳质等。
- 2) 蛋白类，例如明胶、酪蛋白、小麦谷朊粉、丝和羊毛等。
- 3) 脂类，例如植物油、动物脂肪等。
- 4) 由细菌或植物合成的聚酯类，例如聚羟基脂肪酸酯（PHA）和聚 3-羟基丁酸酯（PHB）等。
- 5) 由生物衍生单体合成的聚酯类，例如聚乳酸（PLA）等。
- 6) 其他的生物降解聚合物材料，例如天然橡胶和复合材料等。

可以将由石油加工而成的合成生物降解聚合物材料分为四个亚类：

- 1) 脂肪聚酯，例如聚羟基乙酸（PGH）、聚丁二酸丁二酯（PBS）和聚己内酯（PCL）等。
- 2) 芳香聚酯或其共混物，例如聚丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二酯（PBST）等。
- 3) 聚乙烯醇（PVOH）类。
- 4) 改性聚烯烃类，例如添加了对光或温度敏感的特殊助剂的聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）等。

之所以将聚乳酸归类为天然生物降解聚合物材料，主要是由于合成聚乳酸的单体（乳酸）目前主要由生物发酵方法得到。而将合成脂肪聚酯列为合成生物降解聚合物材料，是由于其可以由石油原料加工合成。

此外，还有一类商业用途的生物降解聚合物材料，是由不同来源的聚合物材料共混制备的。这类材料通过配方的优化设计，在提高材料性能的同时还可以降低价格相对昂贵组分的使用比例。例如淀粉和脂肪聚酯、聚乳酸、聚己内酯、聚乙烯醇或醋酸纤维素的混合物，通过添加少量的较为昂贵的生物聚合物材料，使

相对价格较为低廉的淀粉的性能得以提高。这部分内容将在 1.2.1 节中进行详细介绍。

1.2 天然生物降解聚合物

1.2.1 多糖聚合物

淀粉基聚合物

淀粉是由 D-葡萄糖单元连接而成的大相对分子质量的聚合物材料，通常以两种形式存在：直链淀粉和支链淀粉。直链淀粉具有无定形和结晶区，其线性结构由 α -葡萄糖单元以 1-4 形式连接（图 1.1），而支链淀粉是在直链淀粉的主链上生成了很多支链结构而形成（图 1.2）（Moore 和 Saunders, 1997; Flieger 等, 2003）。要达到制备热塑性材料的目的，需要降低淀粉的结晶特性，往往通过加热、加压、机械作用或添加增塑剂（如甘油、多元醇或水等）等方法来满足使用要求。

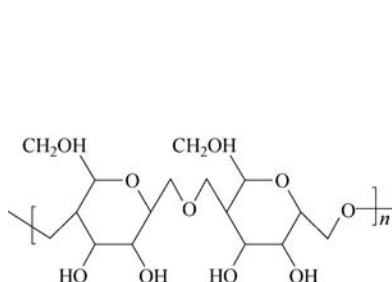


图 1.1 直链淀粉的结构

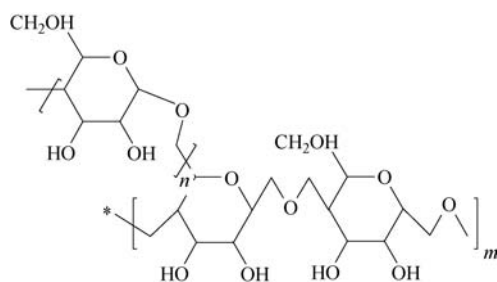


图 1.2 支链淀粉的结构

第一代淀粉基聚合物

传统意义上，第一代淀粉基聚合物材料也是第一代生物降解聚合物材料。为了提高材料的抗震性和耐湿性，通常加入 10% ~ 95% 质量分数的聚烯烃进行改性（Flieger 等, 2003）。这类聚合物共混材料在降解过程中逐渐消失，只剩下少量的碎片，而这些碎片的降解时间随着其碳链的长短而不同。

实际上，这类生物降解聚合物材料并没有得到很好的应用，很多已被停止使用，但是这类材料的发展却衍生了新一代的应用于土壤环境的生物降解共混塑料。这种共混塑料由聚烯烃和淀粉以及少量的催化剂组成，其中的催化剂主要用来提高共混物中聚烯烃在光或热作用下的降解性能（Bastioli, 2002; Arnaud 等, 1994; Scott, 1971）。第一阶段的淀粉微生物降解使材料产生了很多孔洞，并使塑料的骨架结构得以破坏，进一步促使聚烯烃组分的降解。

目前，农用的塑料薄膜主要由低密度聚乙烯（LDPE）和分散在热塑性基质中的过渡金属催化剂以及 6% ~ 15% 的淀粉组成。然而，这类材料的降解仍需要几年的时间，达不到材料降解的标准要求。有时为了提高淀粉和热塑性亲油相的相容性，需

要将淀粉用硅烷偶联剂进行预处理,这种技术通常也被应用到聚氯乙烯(PVC)及聚酯及其衍生物等材料的生产中。

第二代淀粉基聚合物

第二代淀粉基降解聚合物材料包括两个主要产品,第一种是面粉生物聚合物材料;第二种是由淀粉和其他生物材料进行塑化得到的生物聚合物材料(Lourdin等,1999)。在这种情况下,淀粉将更多地被用做填料。面粉基生物聚合物材料主要以黑麦、小麦和玉米等为原料,通常比第二种材料生产成本较低,适用于公共饮食业(如餐具、餐叉和盘子等)。我们还可以对第二代降解聚合物材料进行详细分类,包括淀粉、纤维素纤维、半纤维素和脂类等。下面对一些商业用的生物降解聚合物材料进行介绍。

Supol (Supol, 德国)

将土豆粉在压力下进行热处理,得到的颗粒状物可以被注塑制成一次性的盘子,这种盘子可适用于微波环境并具有可堆肥性。另外,处理后得到的颗粒状物还可以被用做动物饲料。

Evercorn (Cornstarch, 日本)

塑化后的玉米淀粉可以通过挤出方法制成餐具和园艺用具等小器件,这类材料和其他生物降解聚合物材料(如聚 β -羟基丁酸-CO- β -羟基戊酸(PHBV)、聚乳酸、聚己内酯等聚酯)具有很好的相容性。

Vegemat (Vegemat, 法国)

这类材料以全谷物为原料制备得到,生产成本相对较低(1欧元/kg)(Forest, 2000),可以采用挤出成型的方法,最小厚度可以达到1mm。这类材料不需经过任何处理就对湿气具有很强的敏感性,可以在8个星期内完全降解。

Paragon (Paragon Products BV, 荷兰)

这类热塑性淀粉材料以土豆、小麦、玉米和木薯类为原料,并被广泛应用在食品包装、玩具和兽医学材料等领域,还可以被注塑成为一些复杂的器件。

Clean Green Packing (Starchtech Inc., 美国)

这是一种可溶于水并具有可堆肥性的材料。为了弥补单一淀粉材料的性能不足,可以通过化学处理改善材料的耐湿性。一种方法是将淀粉链上的自由羟基进行乙酰化或者和丙酸进行酯化反应;另一种方法是添加一些亲油性的天然蜡或者生物降解塑料以提高材料的耐湿性,但是这种改性方法将会提高材料的生产成本。Novon (Novon International, 美国)最初由Warner Lambert开发并用于制备药物胶囊,其中的淀粉含量达到80%~90%。一些品种具有食用性,还有一些品种可以热压成型、挤塑成型或注塑成型。

另一种方法是将价格较为低廉的淀粉和聚酯与价格较为高昂但具有优良性能的聚醋酸乙烯酯(PVA)和醋酸纤维素等组分进行共混。下面对一些商业化的共混物进行介绍。

淀粉 + 聚醋酸乙烯酯

这类共混材料主要由 Mater-bi 公司、Envirofil 公司和 Greenfill 公司生产。

Mater-bi (Novamont, 意大利)

Mater-bi 是在欧洲市场最常见的一类生物降解聚合物材料 (Basstioli, 2001), 是淀粉和天然增塑剂的混合物, 在进行树脂化的过程中, 还可以添加一些纤维素的衍生物、聚己内酯或聚乙烯醇等聚酯。这类材料也具有可堆肥性, 主要用于覆盖膜、购物袋、食品袋、盘子和卫生用品等 (Facco 和 Bastioli, 2000), 其中用于覆盖膜的 Mater-bi 生产量约为 20000t/年 (2003 年)。在伦敦等很多城市, Mater-bi 已成为生产垃圾袋的主要材料 (Bastioli, 2002)。

淀粉 + 脂肪聚酯

将生物降解脂肪聚酯和淀粉共混, 通过挤塑或吹塑方法得到的塑料薄膜可用作包装材料, 其中合成聚酯的含量最高可达 50%。Lim 等将 1,4-丁二醇与丁二酸和己二酸的混合物进行缩合制备聚酯, 然后与淀粉进行共混, 所得材料的熔点接近于纯聚酯的熔点 (1999) (Nolan-ITU Pty Ltd, 2002)。为了增强材料的韧性和可加工性, 还可以在共混的过程中加入增塑剂。研究发现, 经过改性的混合物在较高淀粉含量的情况下仍然具有很好的拉伸强度和屈服伸长率。

淀粉 + 聚己内酯

文献中对最高含量达 45% 的生物降解聚己内酯与淀粉的混合材料也进行了研究, 但是由于其具有较低的熔点和较差的力学性能, 应用受到了很大的限制 (Nolan-ITU Pty Ltd, 2002)。

Bioplast (Biotec, 德国)

Bioplast 树脂由聚己内酯和淀粉共混而成, 可以通过注塑、注吹和扁挤压等方法成型。该材料对湿气比较敏感, 可以制成生物降解薄膜, 用做草和树叶的收集袋和农用地膜等, 主要技术操作步骤包括:

- 1) 以甘油为增塑剂, 对淀粉进行塑化。
- 2) 将己内酯在挤出机中直接进行聚合。
- 3) 在挤出的过程中对热塑性淀粉和己内酯进行配方设计。
- 4) 制备相容的聚己内酯-淀粉混合物。

这类商业名为 ENVAR 的新型的聚己内酯改性淀粉被制成膜材料后, 可以用做废物袋、垃圾袋、小商品袋等, 其性能与 LDPE 膜相当, 但比纯的聚己内酯薄膜要好很多。

其他公司, 如 Novamont (意大利) 和 Milleta (Biotech Division, 德国) 也生产和销售聚己内酯改性淀粉薄膜材料 (SINAS)。

淀粉 + 聚乳酸 (Ecostar (Novon))

商业名为 Novon 的由 10% ~ 20% 淀粉和聚乳酸组成的共混物常被用作传统热塑性塑料的添加剂, 由此制备的材料也具备生物降解性 (Flieger 等, 2003)。

淀粉 + 聚丁二酸丁二酯 (PBS) + 聚丁二酸/己二酸丁二酯 (Bionolle (Showa))

为了提高淀粉和生物降解聚合物之间的界面粘合力, Gormal 等开发了两类增容

剂用来提高共混物的力学性能，该类材料可以被用做食品包装膜。

淀粉 + 醋酸纤维素 (Bioflex 和 some Bioplast (Biotec, 德国))

Bioflex 是淀粉和醋酸纤维素的混合物，该类材料在废弃后可以快速降解，目前主要被用做垃圾袋和薄膜，又因具有很好的耐油性而被应用在平版印刷和苯胺印刷技术方面。BIOPLAST® GF105/30 是一类不含增容剂的热塑性材料，可被注模成型或挤出成膜，常被应用在薄膜包装或食品包装纸等具有较短寿命的产品中。

纤维素聚合物

在工业应用中，纤维素主要源自树木和少量的甘蔗茎，粗纤维素的价格非常低廉 (0.51 欧元/kg)，其主要用途为造纸、隔膜、膳食纤维、炸药和织品类等。

图 1.3 为纤维素的结构示意图，强的内醚糖键连接可以确保纤维素在各种介质中都具有很好的稳定性。由于其具有很高的结晶性，在很多溶剂中都不溶解，为了增强其可热塑性，通常将主链上的自由羟基进行酯化或醚化反应。多种纤维素已经得到商业化生产，如醋酸纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羟烷基纤维素、羧甲基纤维素和脂肪酸酯纤维素等 (Chiellini 等, 2002)。

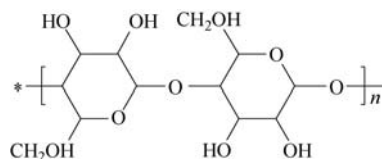


图 1.3 纤维素的结构

Bio-Compo (Mitsufuku, 日本)

这类材料主要由纤维素粉加工而成，并可进行热成型，常被应用在园艺领域。

玻璃纸

玻璃纸薄膜是纤维素溶解于氢氧化钠和二硫化碳溶液 (黄原酸化) 得到的，然后在硫酸中重新铸成膜。玻璃纸在堆肥处理六周后发生降解，因其对微生物、气体和气味具有良好的阻隔性而被广泛应用于食品包装。另外它具有良好的耐红外光、耐油和耐热性，并且对微波具有很好的透过性。标签纸不仅可以很容易地粘贴在玻璃纸上，而且玻璃纸也可以进行印刷。

醋酸纤维素

醋酸纤维素在 β -糖自由羟基的位置上含有一个 COCH_3 基 (图 1.4) (Flieger 等, 2003)，在反渗透薄膜材料的制备方面应用广泛。

Bioceta (Mazzucchelli, 意大利)

Bioceta 是一种二醋酸纤维素 (由 Rhone Poulenc 开发)，它的主原料为棉绒或木浆，改性纤维素通常和颜料、稳定剂、用于催化生物降解的天然增塑剂进行混合。这种产品具有透明性，

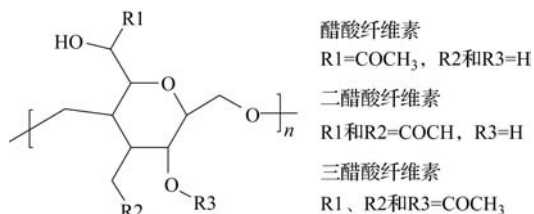


图 1.4 醋酸纤维素的结构

根据要求可采用注射、挤出、吹塑等成型方法。它也可以循环使用或者焚化，主要应用于包装、花盆、牙刷等小器件。通常 Biocellat 主要由同种类型的源材料制备得到。

EnvioPlastic (Planet Polymer Technologies, 美国)

这种材料是由醋酸纤维素在高温环境下改性得到的, 可以提高其生物降解性能, 堆肥处理周期比较短, 一般为1~2年, 这种产品可以被注射成型或挤出成膜, 常应用于包装材料。

Celgreen (Daicel Chemicals Industries, 日本)

Daicel公司的多种生物降解聚合物都被称为Celgreen, P-CA等级的Celgreen就是由醋酸纤维素制备得到的。

木质素聚合物

木质素是木材的主要组成成分, 不溶于水, 具有很好的稳定性、耐化学或物理作用等特点。由于生长条件的不同, 木质素的成分也有所差别, 但主要由三种不同的苯丙烷单元组成, 即对羟苯基、愈创木酚基和丁香酚基所组成的一种三维的生物聚合物材料(图1.5)。这些组成单元通常以脂肪、芳香碳键或酯键的形式连接。在木材中, 木质素是和纤维素紧密地结合在一起的一种多糖结构, 进而形成半纤维素。这种木质素, 尤其是通过廉价过程塑化的木质素 (Chiellini 等, 2002), 由于其复杂的化学成分和聚合物结构使其难以分离。



图1.5 木质素主要亚单元的结构

常用的商业化木质素来自于工业木浆的废液, 包括木质素钠和木质素磺酸盐。之前, 液化木质纤维素由几种复杂的方法制备, 其中一种是在320~400℃下用水溶液或有机溶剂处理的方法 (Widsten 等, 2002), 另外一种是在80~150℃下用酸催化进行溶液处理。目前已经可以用酚类液化木材, 并用于生产热塑性材料。磺酸、酞浆草酸或磷酸也可以提高木材的液化程度, 它的衍生物是一种可以应用于胶粘剂、模具或纤维的酚醛基树脂。

甘蔗茎是另外一种可以在浓醋酸盐酸溶液中进行处理的原材料。将溶液浓缩之后, 木质素沉淀于热水中, 最后被丙酮重新溶解。由于化学成分复杂, 大部分商业化的木质素聚合物是一种混合物。这种混合物包括木粉、淀粉或木质素。木质素常作为一种填料以提高生物降解聚合物材料的性能, 还有部分产品通过添加亚麻或大麻以增强性能。

Aroboform (Tecnaro, 德国)

Aroboform是一种经热处理的木质素、亚麻和大麻的混合物, 这种产品可以通过注塑成型, 并且具有很好的尺寸稳定性, 主要应用于汽车仪表面板、计算机、电视机和GSM框架等方面。

Fasal (IFA, 澳大利亚)

Fasal产品是由木材废弃物、玉米淀粉、天然树脂和少量的增塑剂、润滑剂和颜

料制备得到的, 在不需要干燥的情况下就可以注塑或挤出成型。这类产品外观类似于木材, 可以像木材一样进行研磨、涂布或抛光等。

Treeplast

Treeplast 是由欧洲 CRAFT 项目支持开发的一种新产品, 目前还未得到商业化生产 (Eilbracht, 2001)。

Lignopol (Borregaard Ligno Tech, 德国)

Lignopol 是由天然蛋白质、木材、木质素和天然树脂混合而成的一种天然可生物降解的复合材料, 外观为片材, 可通过注塑或挤出成型。这类产品外观类似于木材且可进行研磨。

Ecoplast (Groen Granulaat, 荷兰)

这种材料是由木粉、淀粉和粘合剂组成的, 可以进行注塑和热成型, 由这种材料制成的产品可在 6 周之内堆肥。

Napac (Napac, 瑞士)

Napac 的主要原料为一种产于我国的芦苇和天然粘合剂 (淀粉和松树脂), 这类原材料和颜料经过混合加工后可以挤出成片材, 纤维素的含量通常在 70% ~ 75%, 片材还可以热压成型。这类材料在户外具有很好的稳定性和耐紫外辐射性, 主要被用做花盆、CD 盒、汽车零部件和非食品包装材料等。

在天然生物降解聚合物材料领域, 人们还常常提及由木质素-苯乙烯或木质素-甲基丙酸甲酯共聚制备得到的材料, 其中木质素含量的提高可以提高材料的细菌降解性能。

目前, 有些学者还研究了由酶 (如过氧化物酶和虫漆酶) 改性的木质素材料。其中, 虫漆酶改性的木质素材料已经由 Danishi 公司和 Novo Nordisk 公司进行了商业化生产, 这也将促进新的木质素材料的商业化进展。

甲壳质和壳多糖

甲壳质是自然界中最常见的一种多糖, 广泛存在于昆虫类、真菌类、甲壳类动物和软体动物表皮等的细胞壁中。甲壳质的重复单元化学组成是 (1-4) 2-乙酰胺-2-脱氧-D-葡萄糖 (即 N-乙酰氨基葡萄糖) (Flieger 等, 2003), 通常由线性的 N-乙酰氨基葡萄糖连接而成 (图 1.6) (Lim 和 Hudson, 2003)。

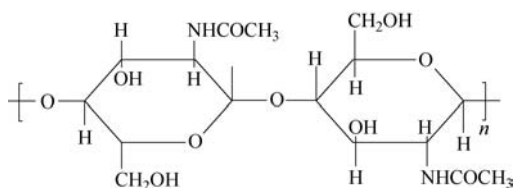


图 1.6 甲壳质的结构

很多甲壳质或其衍生物是由蟹壳、虾或真菌发酵的废弃物等经氢氧化钠溶液提取得到的。其溶胀过程涉及到天然结晶结构由 α 到 β 的转变过程。经水处理之后, 得到的 α 结构由于链段之间的氢键作用, 具有很强的耐化学溶剂性, 因而 β 结构的甲壳质就成为了制备降解材料的首选原料, 例如苯基和羧甲基甲壳质。此外, 甲壳质还可以经过乙酰化、磺化、三苯甲基化或乙酰解等处理。壳多糖是甲壳质经过部

分或全部去乙酰化生成氨基得到的（图 1.7）（Rathke 和 Hudson, 1994）。

壳多糖的性能很大程度上由其相对分子质量和乙酰化程度决定，在水中和部分有机溶剂中具有很好的溶解性。甲壳质和壳多糖的区别就在于它们在弱酸中的溶解性差别，其中壳多糖溶于乙酸，其独特的性能由其多糖结构、较大的相对分子质量和阳离子特征所决定。

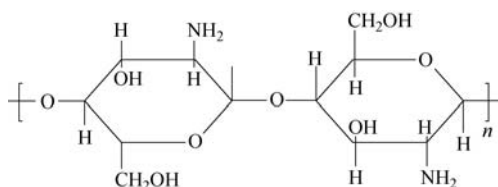


图 1.7 壳多糖的结构

甲壳质和壳多糖具有生物相容性以及抗血栓和止血作用，这些聚合物材料可以被挤出成膜应用在包装领域，由于具有可食用性而被应用在农业和食品，以及污水处理、服装和化妆品方面。

壳多糖还可以应用在生物医药领域，如生物医药器件和药物载体系统等。壳多糖及其衍生物可以制成透气薄膜，这种薄膜非常有利于细胞再生，并可以保护组织免受细菌感染。也正是由于其优异的性能，甲壳质和壳多糖还可以用做人造皮肤和生物降解缝合线。这类产品的生产厂家有 63 个，其中 30 个在亚洲，14 个在美国，12 个在欧洲，6 个在加拿大，1 个在俄罗斯。

1.2.2 蛋白质

几千年以来，人们一直都在使用天然蛋白质（如羊毛、丝和发类）来做成服装或者珍贵的饰品。蛋白质是由天然氨基酸以酰胺键连接起来的大分子，在蛋白酶的作用下可以降解。最早工业化生产的蛋白质是 19 世纪三四十年代研究发展的酪蛋白和豆蛋白。尽管蛋白质类生物降解聚合物不如淀粉类聚合物发展得快，但是它们在一些市场领域内还是得到了广泛应用，如药物胶囊、工业涂料、粘合剂和活性剂等（Guibert, 2002）。蛋白质包括动物蛋白（如酪蛋白、乳蛋白、角蛋白、胶原质和明胶等）、植物蛋白（如小麦蛋白、谷物蛋白、豆蛋白和薯蛋白等）（Chiellini 等, 2002）。

胶原质和明胶

胶原质和明胶是最为常见的动物蛋白质大分子。胶原质具有不可伸展性和较好的刚性，明胶是由胶原质经过物理或化学变性得到的。明胶的优异性能来源于其在热水中的高溶解度，以及由于带电特性和其本身特征所形成凝胶的热可逆性。明胶成分在很多粘性物质中存在。通常，明胶主要应用在药物包装、X 射线、胶卷和食品方面。作为一类生物降解聚合物，明胶的优点包括：无抗原性，在生物体内具有可再吸收性，物理、化学性能具有可调控性，在水或甘油的存在下具有可塑性等。但是，由于可能存在的动物病菌感染问题，明胶的实际应用受到了一定的限制，聚乙烯醇和明胶的共混物也就成了研究的主要方向。

酪蛋白

酪蛋白是由脱脂乳蛋白中提取得到的一种天然大分子。它代表一类相对分子质量很小但在工业水溶性胶粘剂方面具有重要应用价值的天然聚合物。酪蛋白主要应

用在工业胶粘剂和包装领域（如酿酒和冷冻产品等），它还是一种涂料胶粘剂或胶粘剂配方的一种助剂，也可用做混凝土的增塑剂。Beyer Richard（2002）的研究表明，含酪蛋白大分子的材料还可以用来制备食品包装膜。

小麦和谷物的麸皮

由面筋制备的聚合物材料具有很好的柔性、韧性和透明性，能够完全生物降解。这类材料具有热塑性，呈黄色或浅褐色，对氧气和二氧化碳的透过性较低，但是由于对水的敏感性使其不具备防潮的功能。其潜在的用途主要是可控释放化学产品的包装袋，例如厕所清洁剂。全世界的小麦麸皮产量约为 40 万 t/年。而且，由于具有可食用性，麸皮还可以用做食品包装材料以及咖啡或其他食品的添加成分。

豆蛋白

大豆含有 18% 的油、38% 的蛋白质、30% 的多糖（包括 15% 的可溶性多糖和 15% 的淀粉）以及 14% 的水分和灰分。1940 年，Henry Ford 等利用豆蛋白材料制成了汽车的车体。利用豆蛋白还可以制备多种生物降解材料，其中主要是基于甲醛的热固性复合材料。通过添加多磷酸盐填料，可以提高材料的耐水性（Otaigbe 和 Adams, 1997），较高的弹性模量使这类材料具有广泛的应用。此外，豆蛋白还可用作医药材料的树脂，其中甘油被用作增塑剂， γ -氨丙基-三乙氧基硅烷被用作偶联剂。

在印度，很多研究集中在豆蛋白和脂肪聚酯共混挤出膜方面，其主要研究目的是为了降低豆蛋白材料的脆性。目前，豆蛋白塑料已经在美国得到了商业化发展（Flieger 等，2003）。

天冬氨酸和赖氨酸的多肽

这类多肽聚合物材料在水中具有很高的特性，已被 Mitsui Chemical 公司商业化，主要应用在园艺方面。

1.2.3 脂质

多数植物油和动物脂肪都属于不饱和酸，一些油类已经被用于常见的涂料（例如亚麻油、桐油被用作涂料、清漆或磁漆中的干性油），或者被用于肥皂、清洁剂、化妆品和滑润剂等方面，植物油还被用来制备热固性树脂。脂质可以和天然纤维混合以增进复合材料的韧性，同时能够降低材料的重量。将此类生物降解的脂质和天然纤维或木质素混合（如植物纤维和猪肉纤维），可以制备价格低廉的大体积类物品（Beckwith, 2003）。这些复合材料主要被应用在农业设备、汽车片状模塑料、民用或铁路建筑设施、航海设备、房屋建设等方面（Wool, 2003）。

全世界约 80% 的脂质类产品为植物油，大豆油和棕榈油是最重要的两种产品。欧洲油（如油菜菜子、向日葵和亚麻仁）约 90% 的成分为不饱和脂肪酸。最具代表性的甘油三酸酯中含有大量的不饱和基团（图 1.8），其活性点如双键、烯丙基、酯键和与酯键相连的 α 氢。采用和石油基聚合物材料相似的合成方法，可以将可聚合基团引入甘油三酸酯的活性点上。

蓖麻油中所含的蓖麻油酸上存在一些羟基，利用这些羟基官能团可以聚合形成

聚氨酯或聚酯等聚合物。将芳香或环状结构等化学官能基团引入甘油三酸酯的结构，可以提高网状聚合物的刚性，由该类树脂和增强纤维制成的材料具有很高的力学性能（例如由玻纤增强的树脂，拉

伸强度高达 $1 \sim 2 \text{ GPa}$ ）（Kuesefoglu 等，2000）。由植物油制备的热固性树脂将在其他章节另行讨论，这里只概述甘油三酸酯的研究，利用该类原料，可以制备聚烯烃、聚氨酯、聚酯、聚醚或聚酰胺类树脂。

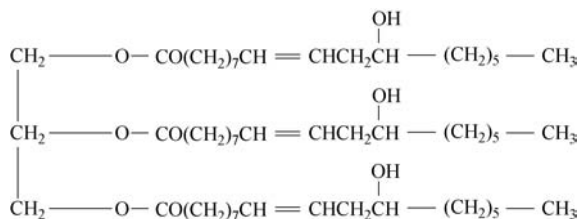


图 1.8 蓖麻油中甘油三酸酯的结构

1.2.4 微生物合成聚酯

利用特定的细菌可以合成一些聚酯，它们以代谢物的形式存在，同时这也是细菌贮存能量的一种方式。一些细菌可以聚集达到其自身干重 80% 的聚酯（Braunegg, 2002），这些聚酯包括聚羟基烷酸酯（PHA），聚羟基丁酸酯（PHB）、聚羟基丁酸/羟基戊酸酯（PHB/HV）和聚己内酯（PCL），这些聚合物都属于聚酯类。表 1.1 给出了它们的详细结构式（Moore 和 Saunders, 1997）。

表 1.1 聚酯的分类及详细结构式

聚合物/树脂（公司）	侧基取代基
聚羟基烷酸酯（PHA）	—
聚羟基丁酸酯（PHB）	CH_3
聚羟基戊酸酯（PHV）	$\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
聚羟基丁酸共己酸酯（PHBHx, Kaneda）	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
聚羟基丁酸共辛酸酯（PHBO, Nodax）	CH_3 或/和 $\text{—(CH}_2)_4\text{—CH}_3$
聚羟基丁酸共十八烷酸酯（PHBod, Nodax）	CH_3 或/和 $\text{—(CH}_2)_{14}\text{—CH}_3$

通常，随着脂肪链长度的降低，聚合物的熔点和玻璃化转变温度也有所降低。这类聚酯材料具有很好的柔性并便于加工，另外还具有生物相容性和可再生性。基于这些特性，这类材料在医学领域具有广泛的应用。目前很多公司还在探索其在更多领域中的应用。

聚羟基烷酸酯

聚羟基烷酸酯（PHA）是在 1925 年被微生物学家 Maurice Lemoigne 发现的，它可以被各种细菌所合成（例如产碱杆菌、Eutrophorus 和 Cyanobacteria）。低浓度的碳、氮和磷能够促进较高产量聚酯的生成（Steinbuchel, 2002）。PHA 具有很多方面的潜在用途，包括生产化妆品盒、可处理器件、医学植入器材、染纸涂料等。而且，PHA 还可以用于配制为多种树脂材料，范围涵盖弹性体和结晶材料，非常适合于制备共混材料，也可以使用传统的设备进行加工成型（Whitehouse, 2000）。

聚羟基丁酸酯

聚羟基丁酸酯 (PHB) 的熔点约为 180℃, 玻璃化转变温度约为 5℃, 且具有很高的相对分子质量。通常情况下, PHB 为无定形态, 但是在挤出成型过程中可以转变为晶体, 所以目前很多研究集中在如何控制其由非晶到结晶的转变过程, 进而抑制其力学性能的降低。除了生物降解, PHB 的力学性能与聚丙烯的非常相似, 但具有比聚丙烯强的刚性、脆且轻。PHB 具有很好的抗氧化能力, 但是对化学物质却非常敏感。与其他生物大分子不同, PHB 不溶于水且具有很好的耐水解能力。

Biomer (Biomer, 德国)

这类聚羟基丁酸酯由 *Alcaligenes Latus* 生产, 其片材主要用于传统塑料的改性工艺过程。这类材料具有较低的粘度, 使其熔融体能够被注射成膜状物体, 且其产品具有较高的硬度并可在 -30 ~ 120℃ 下使用, 可堆肥周期大约为 2 个月。

Nodax (Kaneka, 日本)

最初, Nodax 是 Procer & Gamble 公司的一个产品, 这种树脂在本质上是酯类化合物的一种衍生体。该公司同时还生产 PHA 产品, 利用基因改性植物还可生产 PHB。这些植物包括水田芥、菜子, 玉米和烟草也可以利用, 但是其产量很低, 通常是蔬菜类植物产量的百分之几。

PHB/V/A 的共聚物或共混物

由聚羟基丁酸酯与聚羟基丁酸酯-羟基戊酸酯共聚物混合制备的共混物具有比其任一组分更优越的生物降解性能, 这种现象在其他种类的生物降解塑料中也很常见。同样的现象在聚羟基丁酸酯和聚乙二醇共混物中也得以体现, 主要原因是聚乙二醇具有很好的亲水性能。

Biopol (Metabolix, 美国)

这类塑料首先由 ICI 公司研发生产, 随后被 Zeneca 和 Monsanto 公司收购, 最后又成为 Metabolix 公司的产品, 该产品主要是羟基丁酸和羟基戊酸的共聚物。这类热塑性塑料可被挤出或吹塑成纤维或膜状产品。目前很多公司正致力于研究这类材料的发泡、层压和热成型工艺。由于其具有很好的抗静电性能, 因此能够用做电器类的包装材料; 尽管具有很高的结晶性能, 但是对水解很敏感。同时, 很多公司也在研究其在医药领域内的应用。

Metabolix PHA (Metabolix, 美国)

这类产品是 PHA、PHB 和 PHO 的混合物, 其中 PHO 是一种弹性体。Metabolix 通过转录基因到译码 *Escherichia coli* K12 来生产食品添加剂, 这些细胞可以在 24h 内生产 PHA, 并且其积聚聚合物的重量可达到其自干重的 90%。

1.2.5 生物衍生单体合成聚酯

聚乳酸或聚交酯

聚乳酸或聚交酯 (PLH) 都是可生物降解的脂肪聚酯 (Moore 和 Saunders, 1997), 它们的不同之处在于由乳酸单体合成聚合物的方法选择。这类材料的研究始

于1930年 Carothers 的工作,但在他们的研究中,聚合物的相对分子质量和力学性能都很低。

1954年, Dupot 公司开发了高分子质量的 PLA,并于1972年利用该聚合物开发了可再吸收的医用缝合线。PLA 主要由生物发酵制备的乳酸经酯化反应得到,微生物体可以是 *Lactobacilli*、*Peddiococci* 和细菌(如 *Rhizopus Oryzae*)等。如今,聚乳酸的生产成本大大降低,很大程度上是由于细菌的产量得到了很大提高(Dartee, 2002)。以乳酸为原料,可以通过两种途径合成聚乳酸。第一种途径由 Mitsui Toatsu 开发,首先将乳酸水溶液进行纯化和浓缩,然后在催化剂和较高温度的作用下进行直接的缩合和环化反应,缩合的小分子产物被蒸馏除去,这种情况下生产的聚乳酸具有很高但分布较宽的相对分子质量;第二种途径是直接法,首先将两分子的乳酸进行环化形成二聚体的交酯,交酯二聚体可以继续聚合成聚交酯。

二聚体的合成是最为关键也是费用最高的一步。Cargill Dow 公司利用第一种途径合成低相对分子质量的 PLA,然后再将 PLA 解聚转化为交酯,并继续合成高分子质量分布均一的 PLA。尽管不同厂家生产的 PLA 的性能有所差别,但 PLA 共同的特性就是耐油性、耐湿气和耐溶剂等。PLA 在3~4个月内还具有可堆肥性,一些树脂具有很好的光亮性和透明性,但是却很脆。

PLA 可以通过挤出、热成型、注射、吹塑、喷丝或拉丝等方法成型,所制备的材料具有可印刷性和很好的密封性,主要应用于食品包装方面(如膜、食品袋和饮料袋等),还可以应用于无纺卫生用品。由于具有生物相容性和可再吸收性等优点,PLA 还可以用做医用缝合线、夹子、矫形固定支架和可再吸收性植入器官(Clarinval, 2002)。下面对一些主要的产品进行介绍。

Lacea (Mitsui Toatsu Chemical, 日本)

该产品可以通过注射、模塑成膜、吹模、热成型、挤出和喷丝等加工方法制成不同形式的产品。

Eco-Pla-Nature Works (Cargill Dow Polymers, 美国)

该类产品主要通过压膜、热成型和挤出的方法成型制成的,被用于包装或纸张喷涂方面,降解周期大约为4~6个星期。Cargill 公司还开发了用于衣服、卫生用品和地毯的纤维状产品,年产量约为140000t, Cargill Dow LLC 是世界上 PLA 树脂最大的生产厂商(Dartee, 2002)。由于 Cargill Dow LLC 和 Mitsui Chemicals 两个公司所生产的 PLA 产品具有类似的性能和用途,因此这两个商业巨头目前具有进行合作研发和商业运作的意向。

Lacty (Shimadzu Corporation, 日本)

Lacty 公司主要生产挤出成型的膜状和纤维状的 PLA 产品。

Lactron (Kanebo Goshen, 日本)

Lactron 是一种纤维产品,主要用做农业用网和渔用器材,还可以作为无纺材料应用于卫生产品和医用材料。

Solanyl (Rodenberg Biopolymers, 荷兰)

这类产品 2003 年的产量约为 8000t, 到 2005 年已经达到 40000t, 其主要原材料为土豆。这类树脂主要通过注射成型, 产品可以加工成薄膜, 并可以用做可释放肥料的包装材料。

Galactic (比利时)

该类产品主要被加工成薄膜和纤维状的片材, 属于一种新型的应用材料。

1.2.6 混合天然聚合物材料

天然橡胶

自 19 世纪以来, 由于具有优异的耐老化性能, 天然橡胶已经被广泛地开发利用。但是, 化学家们一直致力于研究于如何降低橡胶的氧化、热带环境中的生物侵蚀作用。最常见的是由天然橡胶树 *Hevea Braziliensis* 生产的反式聚异戊二烯。如今这类聚合物已可由石油化工原料异戊二烯单体合成制备。目前的研究已经转移到如何通过添加剂 (如芳香胺、抗氧化剂) 和其他组分来抑制硫化过程中的降解作用。

复合材料

两种或两种以上生物降解聚合物的混合物不在这里进行讨论, 将其用作基体树脂时, 将在其他部分进行描述。淀粉和木质素通常作为填料使用, 根据其含量多少, 可以作为一个组分或基体树脂, 也将在其他部分进行介绍。天然纤维中也可以加入生物降解材料, 包括棉花、黄麻、亚麻、大麻、苧麻、剑麻和马尼拉麻等 (Beckwith, 2003)。表 1.2 列出了这些纤维的主要力学性能 (Drzal 等, 2002)。

表 1.2 天然纤维的力学性能

纤维种类	密度/(g/cm ³)	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率 (%)
棉花	1.5 ~ 1.6	290 ~ 700	5.5 ~ 12.6	3.0 ~ 10.0
黄麻	1.3 ~ 1.45	395 ~ 773	13 ~ 27	1.16 ~ 1.80
亚麻	1.40 ~ 1.50	345 ~ 1100	28 ~ 60	2.7 ~ 3.2
大麻	1.48	550 ~ 900	70	1.6
苧麻/中国草	1.50	400 ~ 900	61.4 ~ 125.0	1.2 ~ 3.8
剑麻	1.33 ~ 1.45	468 ~ 700	9.4 ~ 32.0	2.0 ~ 7.0
椰子壳纤维	1.25	230	6.0	15 ~ 25
马尼拉麻	1.50	980	—	—

1.3 源于石油化工原料制备的生物降解聚合物

生物降解聚合物可分为四个亚类: 脂肪聚酯、芳香聚酯、聚乙烯醇和改性聚烯烃。聚酯代表了一大类聚合物, 在其聚合物链上含有可水解的酯键 (图 1.9)。聚酯可以根据其聚合物主链上的组成进行分类, 包括脂肪聚酯和芳香聚酯, 如表 1.3

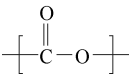


图 1.9 酯键的结构

所示。脂肪聚酯包括天然聚合物 PHA、PHB、PHV 和 PHH 等，以及来源于石油化工原料的聚合物 PBS、PBSA 和 PCL 等，或者来源于以上两种方式的 PLA 和 PGA。芳香聚酯包括 PET 和 PBT（PBST、PBAT 和 PTMAT），这些聚合物还可以进行继续分类讨论。

表 1.3 生物降解聚酯的分类

类 别	聚合物类型	聚合物衍生物	原 料	产 品
脂肪聚酯	聚羟基酸酯（PHA）	聚羟基丁酸酯（PHB）	天然	天然
		聚羟基戊酸酯（PHV）	天然	天然
		聚羟基己酸酯（PHH）	天然	天然
	聚乙二醇酸（PGA）		天然/合成	合成
	聚乳酸（PLA）		天然/合成	合成
	聚 丁 二 酸 丁 二 酯（PBS）	聚丁二酸/己二酸丁二醇酯（PBSA）	石油化工	合成
	聚己内酯（PCL）		石油化工	合成
芳香聚酯	聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）	聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯（PBAT）	石油化工	合成
		聚丁二酸/对苯二甲酸丁二醇酯（PBST）	石油化工	合成
		聚己二酸/对苯二甲酸丁四醇酯（PTMAT）	石油化工	合成

1.3.1 脂肪聚酯

脂肪聚酯通常对水解非常敏感，且易于生物降解。它们是通过脂肪二元醇和脂肪二元酸缩合制备得到的。脂肪聚酯中的许多聚羟基酸酯（如 PGA、PLA 及其共聚物）已经被应用到医学方面，包括缝合线、矫形支架和细胞迁移模板等。

商业化脂肪聚酯

聚醇酸酯（PGA）的结构如图 1.10 所示。

Dexon（American Cyanamid Corp）

PGA 是由乙醇酸的二聚体开环聚合制备得到的，是一种刚硬的热塑性材料，具有很高的结晶度（46% ~ 50%），玻璃化转变温度为 36℃，熔融温度为 225℃。

PGA 在多数溶剂中不溶解，但是对水解却很敏感，可以通过挤出、注射和压膜成型等方法加工。PGA 作为一种备受欢迎的生物医用材料主要是由于其降解产物（乙醇酸）是一种天然代谢产物。

聚乳酸（PLA）（图 1.11）是由乳酸的二聚体——交酯开环聚合制备得到的，尽管发现乳酸可以由天然资源得到，但是目前大部分还是由石油化工原料制备。PLA 通常以三种异构体形式存在，即 d（-）、l（+）和（d，l）。

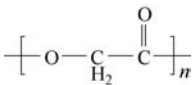


图 1.10 聚醇酸酯的结构

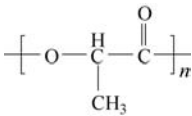


图 1.11 聚乳酸的结构

Poly(l)LA 和 Poly(d)LA 是半结晶固体, 具有和 PGA 相似的生物降解速率, PLA 的亲水性和耐水解能力要比 PGA 强。由于乳酸的(l)异构体能在体内有很好的代谢作用, 因此备受欢迎。

PGA 和 PLA 的共聚物

PL(l)LA, PLGA 共聚物和 PGA 已经得到 FDA 的认证, 并可用于人体临床试验。例如, Vicryl (Ethicon Inc) 由 8% 的(l)LA 和 92% 的 GA 组成, (d, l-LA/GA) 的共聚物主要被用于药物的控制释放。聚己内酯 (PCL) 的结构如图 1.12 所示 (Gunatillake, 等 2003)。它是一种半晶聚合物, 玻璃化转变温度约为 -60°C , 熔融温度约为 $59 \sim 64^{\circ}\text{C}$, PCL 的降解速率要低于 PLA, 主要用做长效、可移植药物释放体的基质。PCL 是通过己内酯开环聚合制备得到的, 主要通过控制辛酸亚锡等催化剂和低相对分子质量的醇类引发剂来控制聚合物的相对分子质量。

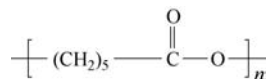


图 1.12 聚己内酯的结构

商业化 PCL 产品

CAPA (Solvay)

Solvay 生产了多个品牌的 PCL 产品, CAPA 650 可以通过挤出和注射成型方法加工, CAPA 680 可以通过吹塑成型方法加工, 这两种聚合物的熔融温度约为 $60 \sim 62^{\circ}\text{C}$, 玻璃化转变温度约为 -60°C 。

Tone polymers (DOW)

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 和聚丁二酸-己二酸丁二酯 (PBSA) (Nolan-ITU Pty Ltd, 2002)

PBS 具有和 PET 相似的性能, 其结晶度为 $35\% \sim 45\%$, 玻璃化转变温度为 -32°C , 熔融温度为 $114 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 。通常将 PBS 和其他组分进行共混, 例如淀粉和己二酸, 后者可以形成 PBSA 的共聚物。PBSA 的结晶度为 $20\% \sim 35\%$, 玻璃化转变温度为 -45°C , 熔融温度为 $93 \sim 95^{\circ}\text{C}$, 其性能与低密度聚乙烯相似。

这些聚合物可用吹塑、挤出和注塑等传统熔体加工工艺进行制造, 主要用做覆膜、包装膜、包装袋和卫生用品。Biondle's (Showa Denko) 是一类由二元醇和二元酸缩合制备的脂肪聚酯聚合物 (图 1.13), 包括两个系列: 1000 系列是由丁二醇和琥珀酸制备得到的 PBS; 3000 系列是由丁二醇和琥珀酸、己二酸混合物缩合制备的 PBSA 共聚物, PBSA 通常为线性或支化结构 (Showa High Polymer Ltd, 1998; Kettle Belinda, 1998)。

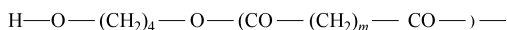


图 1.13 PBS (聚丁二酸丁二醇酯) 的结构

改性脂肪聚酯

聚酯酰胺 (PEA) 由丁二醇和己二酸、己内酰胺缩合得到 (图 1.14), 可以根据聚氨酯基团对其进行分类。

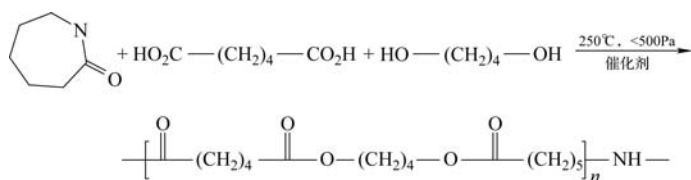


图 1.14 聚酯酰胺的结构

BAK 1095 (BASF)

该类聚合物由己内酰胺、己二酸和丁二醇缩合得到，其性能取决于加工过程，并且易于发生降解（Horn 等，2002）。

1.3.2 芳香聚酯

芳香聚酯是由脂肪二元醇和芳香二元酸缩合得到，芳香环的存在使聚合物具有很好的耐水解和耐溶剂特性。也正是由于其难于水解，因而这类聚合物不具备生物降解性能。例如，聚对苯二甲酸乙二酯（PET）和聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）就是由对苯二甲酸和脂肪二元醇缩合得到的聚酯，但是可以通过添加一些对水解敏感的单体（如醚键、氨基或脂肪基团等）使聚合物具有很好的生物降解性能。

改性芳香聚酯

这类脂肪-芳香聚酯是由脂肪二元醇和脂肪或芳香二元酸缩合得到的聚酯，商业化的由脂肪二元酸改性的 PBT 聚酯如下。

聚对苯二甲酸-琥珀酸丁二酯（PBST）：丁二醇 + 琥珀酸和对苯二甲酸

Biomax (Dupont) 是由聚对苯二甲酸乙二酯（PET）和不同的脂肪单体（如二甲基戊二酸和乙二醇）聚合得到的一种聚酯，这些单体通过聚合可以提供一个对水解敏感的链接。Biomax 可以通过传统的加工设备进行热成型、吹塑或注塑成型。主要应用于家用管道、垃圾袋、可处理尿布的组分、可处理餐具、农用地膜和工厂的罐装设备等，Biomax 的性能可以满足各种用户的使用需求。其熔融温度在 200℃ 左右，力学性能最低可以达到 LDPE 的水平，最高可以达到芳香聚酯膜的水平（DuPont, 1998）。聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯（PBAT）由丁二醇和己二酸、对苯二甲酸反应得到（图 1.15）。

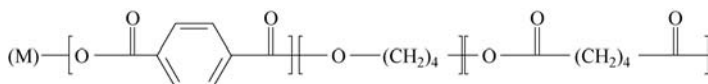


图 1.15 聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯的结构

Ecoflex (BASF)

Ecoflex 是一种和 LDPE 相似的热塑性材料，具有优良的力学性能，可以通过挤出成型制成具有高撕裂强度和韧性的包装膜。该种材料具有耐水性，同时由于其具有适中的水渗透作用使得其适合做透气薄膜。Ecoflex 的玻璃化转变温度为 -30℃，熔

点为 110 ~ 115℃ (Yamamoto 等, 2003)。聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PTMAT) 由对苯二甲酸、己二酸和丁二醇缩合得到。

Eastar Bio (Eastar Chemical)

Eastar Bio 可由吹塑成膜, 也可挤出成膜、纤维或无纺材料, 可以由传统的聚乙烯加工设备进行成型。一般的 Ecostar Bio 树脂的玻璃化转变温度为 -30℃, 熔融温度为 108℃。Eastar Bio Ultra 共聚物由于具有很高的粘度, 使得其适合吹膜成型, 其玻璃化温度为 -33℃, 熔融温度为 102 ~ 115℃ (Eastman, Eastar Bio GP, 2001 和 2002)。

1.3.3 聚乙烯醇

聚乙烯醇的结构如图 1.16 所示。

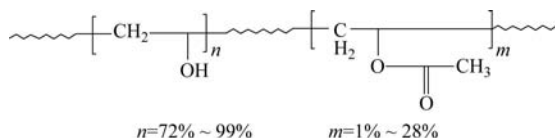


图 1.16 聚乙烯醇的结构

Hydrolene (Hydroplast)

Hydrolene 可以加工成膜状产品, 并可应用在医学、包装、农业和汽车工业等领域, 还可以注塑成小型器件 (Idroplast)。

PVA Erkol (Eekol)

将醋酸乙烯酯进行聚合得到 PVAC, 然后将 PVAC 水解得到 PVA, 即 PVA Erkol。聚合度的高低决定 PVA 的相对分子质量大小和粘度高低, 水解的程度也代表了由 PVAC 到 PVA 的转变程度。部分水解得到的 PVA 的玻璃化温度为 58℃, 熔融温度为 180℃; 完全水解得到的 PVA 的玻璃化温度为 85℃, 熔融温度为 230℃。PVA 可以应用在纸张、服装、胶粘剂、涂料、医疗、建筑和陶瓷等方面 (Erkol)。

Splax (Millenium Plastic Corp)[⊖]

1.3.4 改性聚烯烃

聚烯烃 (如聚丙烯和聚乙烯) 具有很强的耐水解能力, 因而是一种完全不能降解的材料, 但是可以通过添加一些助剂, 使其通过氧化自由基的机理降解其聚合物链, 且热和光都能够引发这种机理。这些助剂里所含的过渡金属能够将聚合物转变为低相对分子质量的酸或醇, 微生物体 (病菌、细菌) 以及酶可以将残片转化为生物体的能量或二氧化碳。常用的光敏剂包括二酮、二茂铁及其衍生物和含羰基的化合物 (Nolan - ITU Pty Ltd, 2002)。下面对一些商业化的产品进行介绍。

⊖ 原版中未介绍。——译者注

由 EPI 环保技术得到的 TDPA（完全可降解性塑料助剂）和 DCP（可降解和可堆肥处理的塑料）

TDPA 是一种可将聚烯烃降解为低相对分子质量化合物的助剂，能够使材料变脆、碎裂以至于最终被微生物所消化。TDPA 可以控制塑料的降解速率，从几周到几个月甚至几年，但材料所需要的费用也不同。DCP 作为聚乙烯的助剂，使其能够作为可处理袋子或垃圾箱的衬里。与以往的淀粉改性聚乙烯降解膜材料相比，这些助剂改性的聚烯烃材料有了很大的进步。淀粉改性的聚烯烃材料的物理、力学性能都要比 DCP 改性的材料差，且后者还具有类似于聚乙烯的力学性能。这些商业化的产品如 Envirocare，可以应用在农业方面。此外，还有商业化的 PVA Addiflex，由 Add-X Biotech AB 生产。

1.4 总结

至今，很多种类的生物降解聚合物已经被开发和应用，它们具有不同的结构、性能和用途，且具有使用后的可处理性。可以采用传统的热塑性加工方法进行工艺成型，表 1.4 总结了一些商业化生物降解聚合物的成型方法。

表 1.4 典型商业化生物降解聚合物的成型方法

种 类	注射	挤出	挤出吹塑	挤压铸模	吹塑	纤维纺丝	热成型
淀粉	×	×	×	×			
纤维素	×	×			×		
聚羟基丁酸酯（PHB）	×	×	×	×	×		×
聚羟基丁酸酯-聚羟基戊酸酯（PHB-PHV）	×	×	×	×	×	×	×
聚乳酸（PLA）	×	×			×	×	×
聚丁二酸丁二酯（PBS）	×						
聚己内酯（PCL）	×	×	×		×	×	×
聚丁二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBST）	×	×		×			×
聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯（PBAT）		×	×	×			
聚己二酸/对苯二甲酸丁四酯（PTMAT）		×	×	×		×	
聚乙烯醇（PVA）	×	×		×		×	×
聚丙烯/聚乙烯（PP/PE）+ 助剂	×	×	×	×	×	×	×
淀粉 + 聚乙烯醇（PVA）	×	×		×	×	×	
淀粉 + 醋酸纤维素	×	×	×		×		×

这些生物降解聚合物的性能可以与传统的聚合物材料相媲美（Clarival, 2002），有的能够在室温下使用且和聚乙烯具有相似的韧性，有的具有和聚苯乙烯相似的刚性，还有的能够在高温下使用且和 PET 具有相似的刚性。表 1.5 列出了一些生物降

解聚合物和聚烯烃聚合物的性能比较结果，可以发现生物降解聚合物的用途较为广泛，主要应用在工业、家庭包装、纤维织物、农用地膜、餐具或快餐用品、玩具、休闲品，以及医药、卫生和化妆品包装等领域。

表 1.5 典型生物降解聚合物和聚烯烃的性能比较

种 类	玻璃化转变温 度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	拉伸强度 /MPa	弹性模量 /MPa	断裂伸长率 (%)
低 密 度 聚 乙 烯 (LDPE)	-100	98 ~ 115	8 ~ 20	300 ~ 500	100 ~ 1000
聚己内酯 (PCL)	-60	59 ~ 64	4 ~ 28	390 ~ 470	700 ~ 1000
淀粉	—	110 ~ 115	35 ~ 80	600 ~ 850	580 ~ 820
聚己二酸/对苯二甲 酸丁二酯 (PBAT)	-30	110 ~ 115	34 ~ 40	—	500 ~ 800
聚己二酸/对苯二甲 酸丁四酯 (PTMAT)	-30	108 ~ 110	22	100	700
聚苯乙烯 (PS)	70 ~ 115	100	34 ~ 50	2300 ~ 3300	1.2 ~ 2.5
纤维素	—	—	55 ~ 120	3000 ~ 5000	18 ~ 55
聚乳酸 (PLA)	40 ~ 70	130 ~ 180	48 ~ 53	3500	20 ~ 240
聚羟基丁酸酯 (PHB)	0	140 ~ 180	25 ~ 40	3500	5 ~ 8
聚羟基烷酸酯 (PHA)	-30 ~ 10	70 ~ 170	18 ~ 24	700 ~ 1800	3 ~ 25
聚羟基丁酸酯-聚羟 基戊酸酯 (PHB-PHV)	0 ~ 30	100 ~ 190	25 ~ 30	600 ~ 1000	7 ~ 15
聚乙烯醇 (PVA)	58 ~ 85	180 ~ 230	28 ~ 46	380 ~ 530	—
醋酸纤维素	—	115	10	460	13 ~ 15
聚对苯二甲酸乙二 酯 (PET)	73 ~ 80	245 ~ 265	48 ~ 72	2800 ~ 4100	30 ~ 300
聚乙二醇酸 (PGA)	30 ~ 40	225 ~ 230	890	7000 ~ 8400	30
聚己二酸乙二酯 (PEA)	-20	125 ~ 190	25	180 ~ 220	400

1.5 参考文献

[1] Arnaud, R., Dabin, P. and Lemaire, J. (1994) ‘Photooxydation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes’, *Polymer Degradation and Stability*, 46, 211–224.

[2] Bastioli, C. (2002) ‘Starch-polymer composites’ in Gerald Scott, *Degradable Polymers Principles and Applications* 2nd edn, Kluwer Academic Publishers, 133–161.

[3] Bastioli, C. and Facco, S. (2001) *Biodegradable Plastics*, 2001 Conference, Frankfurt, Germany, November 26–27.

[4] Beckwith, S.W. (2003) ‘Natural Fiber – Reinforcement Materials, lower cost for composite applications’, *Composite Fabrication* (November/December), 1–6.

[5] Beyer Richard (2002) Patent: WO9809537.

[6] Biotec (undated) BIOPLAST® GF 105/30, technical information.

- [7] Brauneegg, G. (2002) 'Sustainable Poly(hydroxyalcanoate) (PHA) production' in Gerald Scott, *Degradable Polymers Principles and Applications* 2nd edn, Kluwer Academic Publishers, 235–293.
- [8] Chiellini, E. Chiellini, F. and Cinelli, P. (2002) 'Polymers from renewable resources' in Gerald Scott, *Degradable Polymers Principles and Applications* 2nd edn, Kluwer Academic Publishers, 163–233.
- [9] Clarinval, A.-M. (2002) 'Classification and comparison of thermal and mechanical properties of commercialized polymers' International Congress & Trade Show, The Industrial Applications of Bioplastics, 3rd, 4th and 5th February.
- [10] Dartée, M. (2002) 'Quality achievements in PLA based plastics' International Congress & Trade Show The Industrial Applications of Bioplastics, 3rd, 4th and 5th February.
- [11] Drzal, L., Mohanty, A. and Misra, M. (2002) 'Biocomposites: Opportunities for Value-added Biobased Materials', Proceedings of Creating Value for Biobased Resources—Moving beyond Petroleum, Kansas City, MI, USA.
- [12] DuPont, Biomax, press release, Wilmington, DE, USA 1998.
- [13] Eastman, Eastar Bio GP and Ultra Copolyester, product data sheet, July, 2001 and May, 2002.
- [14] Eilbracht P. (2001) *Treeplast news*, PE design and engineering nv, Delft, The Netherlands.
- [15] Erkol (undated), PVA Erkol, technical data sheet.
- [16] Facco, S. and Bastioli, C. (2000) 'Mater-bi-starch based polymers' Biodegradable Plastics Conference, Frankfurt, Germany, 6th and 7th June.
- [17] Flieger M., Kantorova M., Prell A., Rezanka T. and Votruba J. (2003) 'Biodegradable plastics from renewable sources', *Folia Microbiology*, 48 (1), 27–44.
- [18] Forest, J.-P. (2000) 'Polymère biodegradable: une première française', *Caoutchoucs and Plastiques*, 791 (déc.), 3.
- [19] Gormal Stewart (2002), Compatibilisation of biodegradable starch/Bionolletm blends, Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Queensland, Australia, May.
- [20] Gross Richard A. and Kalra Bhanu (2002) 'Biodegradable polymers for the environment', *Science*, 297, 803–807, August 2.
- [21] Guilbert, S. (2002) 'Protein-based Bio-Plastics: formulation, thermoplastic processing and main applications' International Congress & Trade Show The Industrial Applications of Bioplastics, 3rd, 4th and 5th February.
- [22] Gunatillake P.A. and Adhikari R. (2003) 'Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering', *European Cells and Materials*, 5, 1–16.
- [23] Horn Stefan, Bader Hans Joachim and Buchholz Klaus (2002) 'Plastics from renewable raw materials and biologically degradable plastics from fossil raw materials', *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, December.
- [24] Idroplast (undated), Hydrolene, technical data sheet.
- [25] Käß Harald (2002) 'Back to nature, Trends in development and market of biodegradable materials', *Kunststoffe*, 92, 9, 24–40.
- [26] Kettle Belinda (1998) 'Biodegradable Polymer Blends – Engineering Thesis, Bachelor of Engineering (Honours), Department of Chemical Engineering, University of Queensland, 16 October.
- [27] Kolybaba M., Tabil L.G., Panigrahi S., Crerar W.J., Powell T. and Wang B. (2003) 'Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future', *2003 CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting*, Fargo, North Dakota, USA, October 3–4, Department of Agricultural and Bioresource Engineering, University of Saskatchewan.

- [28] Kuesefoglu *et al.*, (2000) Patent US6121398.
- [29] Lim, S.-H. (1999) 'Structure and properties of biodegradable gluten/aliphatic polyester blends', *European Polymer Journal*, 35, 1875–1881.
- [30] Lim, S.-H. and Hudson, S. (2003), 'Review of Chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals', *J. Macromolecular Science*, Part C, Polymer Reviews Vol. C43. No. 2, 223–269.
- [31] Lourdin, D., Della Valle, G., Colonna, P. and Poussin, D. (1999) 'Mise en œuvre et propriétés de l'amidon', *Caoutchoucs et Plastiques*; 780, octobre, 39–42.
- [32] Moore, G.F. and Saunders, S.M. (1997) *Advances in Biodegradable Polymers*, rapra Technology Ltd, Volume 9 (2), 17–31.
- [33] Nolan-ITU Pty Ltd, *Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts*, Australia, October, 2002, prepared in association with ExcelPlas.
- [34] Otaigbe J.U. and Adams D.O. (1997) 'Bioabsorbable soy protein plastic composites: effect of polyphosphate fillers on water absorption and mechanical properties', *J. Environ. Polym. Degrad.*, 5, 199–208.
- [35] Rathke, T. and Hudson, S. (1994) 'Review of Chitin and Chitosan as fiber and film formers', *J.M.S. Rev. Macromol. Chem.. Phys.*, C34(3), 375–437.
- [36] Steinbüchel, A. (2002) 'Achievements in biotechnological production of PHAs' International Congress & Trade Show The Industrial Applications of Bioplastics, 3rd, 4th and 5th February.
- [37] Scott, G. (1971) UK Patent. 1,356,107.
- [38] Showa High Polymer Ltd, technical data sheet, October 20, 1998.
- [39] SINAS (undated), Starch Institute for Non-Traditional Applications of Starch, Center for Plant Products and Technology, Michigan State University, MI, USA.
- [40] Weber J. Claus (2000) *Biobased packaging materials for the food industry*, Status and perspectives, KVL, The Royal Veterinary and Agricultural University, November.
- [41] Whitehouse, R. (2000) 'The potential for plant-based biodegradable plastics based on polyhydroxy-alkanoates (PHAs)', Biodegradable Plastics Conference, Frankfurt, Germany, 6th and 7th June.
- [42] Widsten, P., Laine, J., Qvintus-Leino, P. and Tuominen, S. (2002) 'Effect of high-temperature defibration on the chemical structure of hardwood', *Holzforschung*, 56 (1), 51–59.
- [43] Wool, R. (2003), 'Affordable bio-based materials from renewable resources', *Business Briefing*, CPI Technology, 32–36.
- [44] Yamamoto, M., Witt, U., Skupin, G., Dieter, B.D. and Müller, R.-J. (2003) 'Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex[®]', *Biopolymers*, Institute of Microbiology, University of Münster, Alexander Steinbüchel.

第 2 章 聚羟基烷酸酯

G G-Q Chen, Tsinghua University, China

2.1 前言

聚羟基烷酸酯（PHA）是一类细胞体内的生物降解聚合物，它在很多细菌中以细胞体内碳和能量形式存在的方式合成。通常认为 PHA 是细胞不平衡生长的产物^[1-4]。由于 PHA 具有塑料的性质和生物降解性能，因此有望成为非降解性聚乙烯和聚丙烯的替代产品。目前很多研究都集中在 PHA 生物降解热塑性塑料方面^[3-10]。

聚羟基烷酸酯 PHA 的通用分子结构如图 2.1 所示。 $m=1、2$ 或 3 ，其中 $m=1$ 是最常见的一种结构， n 值可以从 100 到几千， R 也可以发生变化。当 $m=1、R=\text{CH}_3$ 时，单体的结构为 3-羟基烷酸酯；当 $m=1、R=\text{C}_3\text{H}_7$ 时，单体的结构为 3-羟基己酸酯。

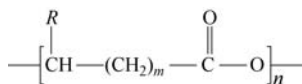


图 2.1 聚羟基烷酸酯
PHA 的通用分子结构

2.1.1 聚羟基烷酸酯的结构

聚羟基烷酸酯中，聚羟基丁酸酯（PHB）是最常见的，它属于短链类的 PHA，其单体单元含 $4\sim 5$ 个碳原子。其他单体单元含 $6\sim 16$ 个碳原子的聚合物为中等链长度的 PHA，例如羟基辛酸酯和羟基癸酸酯的共聚物^[11-13]。短链类单体（如羟基丁酸酯）和中等链类长度单体（如羟基己酸酯）的共聚物在力学性能上比 PHB 有明显的提高^[14]。然而从目前的报道来看，只有有限的微生物能够生产 HB 和 HA 的共聚物^[4,14-17]。

目前，很多结构种类的 PHA 已经被合成出来，但是由于这些 PHA 的数量极少，很少对这些聚合物的物理性能和应用进行研究^[18-22]。总结关于对 PHA 的研究，可以看到目前很多研究都集中在生物降解和生物相容性材料 PHA 的设计和生物合成方面，这些材料可以被开发用作新型的生物光学和智能手性材料^[20]。此外，这些非传统的 PHA 上的功能基团还可以进行进一步的化学修饰。

限于目前的生产技术，PHA 还无法像传统的聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等塑料那样进行大规模的生产，更不能实现 PHA 作为环境友好性包装材料的规模化应用。因此，越来越多的研究集中在生物合成非传统的 PHA，并使其具有新的性能和用途（图 2.2～图 2.6）^[19-29]。通过改变 PHA 上的活性位点，还可以合成非碳主链的 PHA（图 2.6）^[29]，这将开辟一个全新的 PHA 研究领域。

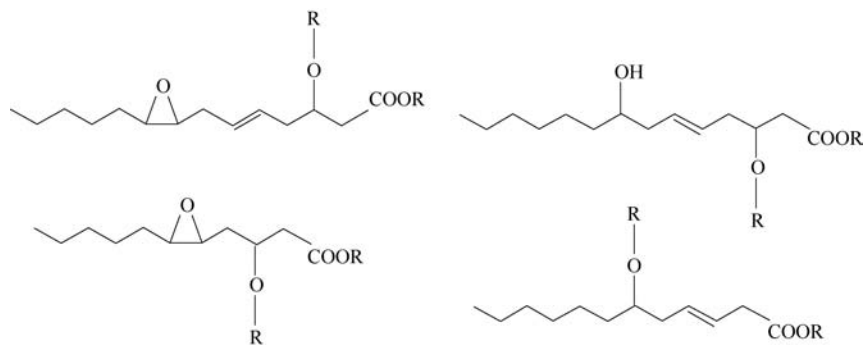


图 2.2 由大戟树油中的环氧油酸(左)和蓖麻子油中的蓖麻酸(右)衍生物制备得到的 PHA 合成单体

(注:二者都可被用于 *Pseudomonas aeruginosa* 44T1 的生长研究^[20])

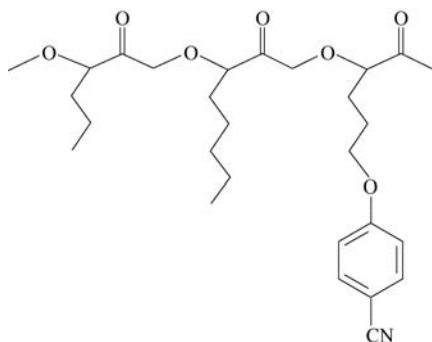


图 2.3 由 *Pseudomonas putida* 在辛酸酯和对氰基苯酰己酸酯混合液中合成的 PHA 单体结构^[21]

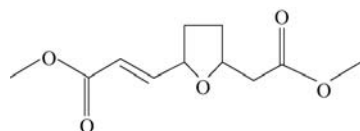
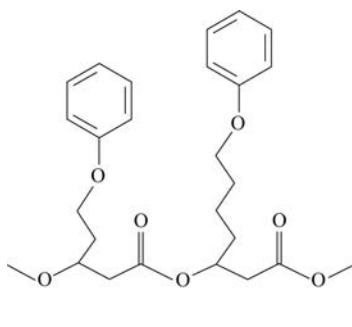
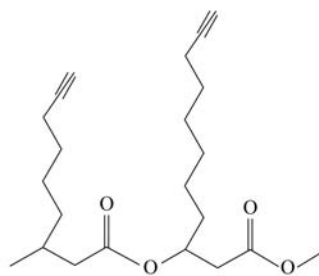


图 2.4 由 *Pseudomonas stutzeri* 1317 在大豆油中合成的 PHA 单体结构^[22]

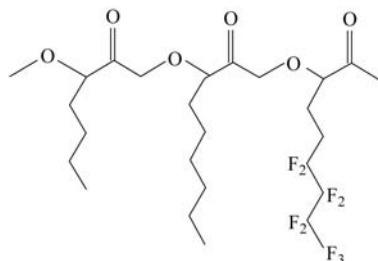


a) 苯酰己酸酯中合成的 PHA 单体结构



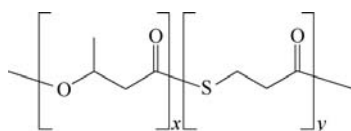
b) 壬酸和 10-十一烯酸混合液中合成的 PHA 单体结构

图 2.5 由 *Pseudomonas putida* 分别在苯酰己酸酯(图 a)、壬酸和 10-十一烯酸混合液(图 b)、壬酸和氟化壬酸混合介质(图 c)中合成的 PHA 单体结构^[25-28]



c) 壬酸和氟化壬酸混合介质中合成的PHA单体结构

2.5 由 *Pseudomonas putida* 分别在苯醚己酸酯 (图 a)、壬酸和 10-十一烯酸混合液 (图 b)、壬酸和氟化壬酸混合介质 (图 c) 中合成的 PHA 单体结构 (续)

图 2.6 由 *Ralstonia eutropha* 生物合成的以硫酯连接的含硫聚合物的结构

2.1.2 聚羟基烷酸酯生产细菌的筛选

FT-IR 法筛选 PHA 生产细菌

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 是研究细菌及其组成的一种非常有效的方法^[30-32], 有文献报道, 通过 FT-IR 可以观察到细菌体内 PHB 的存在^[33-35]。这里, 我们将拓展 FT-IR 的应用范围, 使其不仅能够观察到 PHB, 还能够快速检测到细胞中含中等链长度单体单元的 PHA 聚合物^[36]。

在 FT-IR 谱图中, 纯化 PHB、含中等链长度单体单元的 mcl PHA 和 HB 与中等链长度 HA 单体的共聚物, 分别在 1728cm^{-1} 、 1740cm^{-1} 和 1732cm^{-1} 处有一个很强的吸收带 (图 2.7A, a)^[36]。mcl PHB 的甲基振动在 2928cm^{-1} 处有一个很强的吸收带, 而 PHB 在该处的吸收却相对很弱。PHB 和 mclPHA 的其他吸收信号分别在 1282cm^{-1} 和 1165cm^{-1} 附近。相比较而言, PHB 生产细菌 *Azotobacter vinelandii* UWD、mclPHA 生产细菌 *Pseudomonas mendocina* AS 1.2329 和 P (HB + mclHA) 生产细菌 *Pseudomonas pseudoalkaligenes* AS 1.2328 的酯键羰基分别在 1732cm^{-1} 、 1744cm^{-1} 和 1739cm^{-1} 处有很强的吸收谱带 (图 2.7B, b)。其他吸收信号也可以在细胞体中观察到, 但是它们的吸收峰位置都不相同且信号相对较弱。当 *Pseudomonas mendocina* AS 1.2329 生产细菌没有积聚 PHA 时, 在 1744cm^{-1} 处就没有任何吸收信号 (图 2.7B, b), 进一步证明了处于 1728cm^{-1} 和 1744cm^{-1} 之间的吸收带属于 PHA 的特征信号^[36]。

其他定性分析 PHA 的方法包括气相色谱 (GC)、核磁共振等^[37-38], 但是这些方法的制样过程非常复杂, 包括水解、萃取、纯化或甲基化过程等。而 FT-IR 制样过程相对简单, 是一种非常方便有效的方法。

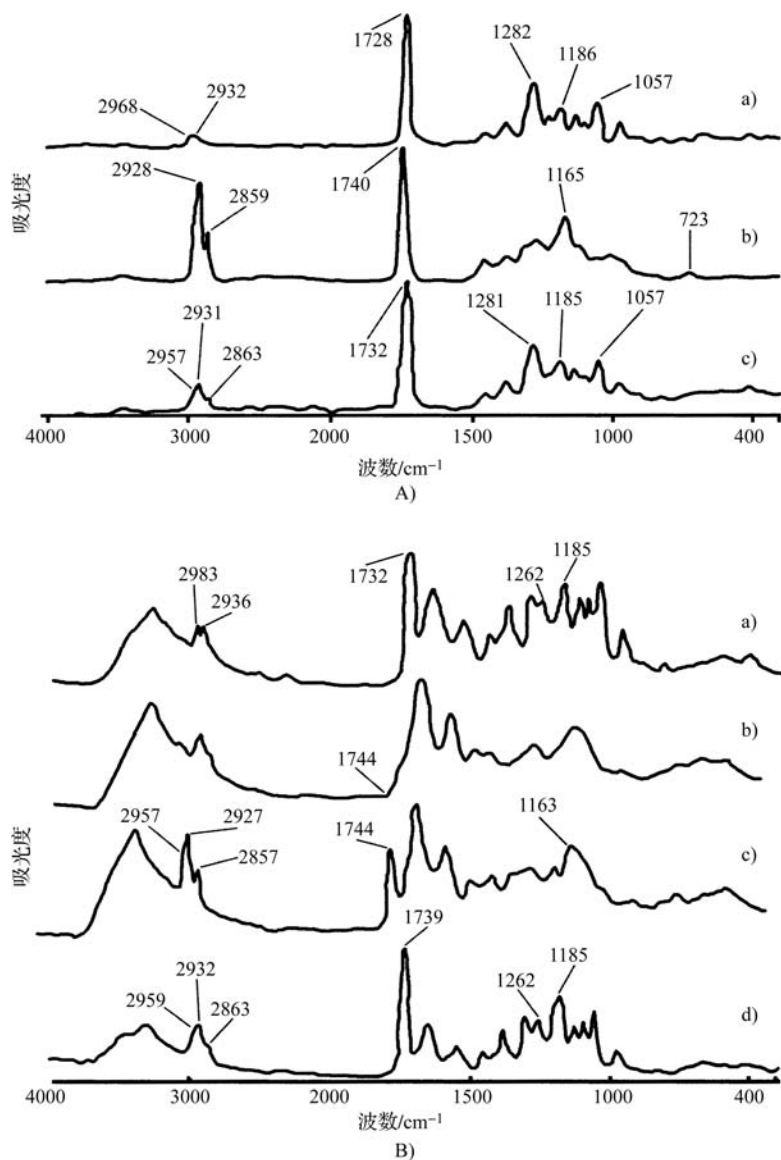


图 2.7 由各种细胞中萃取得到的聚羟基烷酸酯 PHA 的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 图

A) (不含生产细菌): a) 由 *Azotobacter vinelandii* UWD 得到的聚羟基丁酸酯 PHB b) 由 *Pseudomonas mendocina* AS 1. 2329 得到的中等链长度的 mclPHA c) 由 *Pseudomonas pseudoalkaligenes* AS 1. 2328 得到的含羟基丁酸酯 HB 和中等链长度 mcl 羟基醋酸酯 HA 单体的 PHA

B) (含生产细菌): a) 菌株 *Azotobacter vinelandii* UWD 的 PHB 生产细胞 b) 不含 PHA 的 *Pseudomonas mendocina* AS 1. 2329 细胞 c) 菌株 *Pseudomonas mendocina* AS 1. 2329 中等链长度 mclPHA 生产细胞 d) 菌株 *Pseudomonas pseudoalkaligenes* AS 1. 2328 生产含羟基丁酸酯 HB 和中等链长度 mcl 羟基醋酸酯 HA 单体的 PHA 的生产细菌

所以,我们采用 FT-IR 手段来进行生产细菌的筛选^[39],待选样品采自全国各地,通过 FT-IR 方法发现,PHA 的组成在很大程度上对地域有依赖性^[39]。在一些富糖的地方,细菌主要合成短链类的 sclPHA;而在一些富油的地方,寄生细菌主要生产 mclPHA。此外,在所研究的细菌中,产物往往是 PHB、短链类 sclPHA 和 mclPHA 的混合物^[39]。在 6 个培养基上培养的 370 个品种中,发现有 40% 的细菌能够生产 PHA,很多细菌特别是油污染土壤中的寄生细菌能够生产 PHB 和 mclPHA 的混合物^[39],这些研究结果将帮助科研工作者识别各种 PHA 的生产细菌。

2.1.3 聚羟基烷酸酯的生物降解性能

聚羟基烷酸酯(PHA)的最大特征就是具有生物降解特性。为了研究 PHA 在土壤中的生物降解性能,Song 等人研究了 PHBA 的几种噬菌体^[40]。其中,花园干土壤中的噬菌体约为 4.3×10^5 个/g,干水田土壤中约为 5.6×10^5 个/g,干河岸土壤中约为 3.87×10^5 个/g。结果表明,土壤中噬菌体数目越多,PHBV 在土壤中的降解速率就越高。经过 1 周的时间,在含 20mM 葡萄糖的花园土壤中的聚合物重量损失约 2.60%,低于在单纯的花园土壤中的重量损失(约为 7.14%);经过 5 周的时间,含葡萄糖的体系中的重量损失为 24.97%,而不含葡萄糖的体系中的重量损失仅为 18.26%。结果表明,葡萄糖单元在抑制和促进体系的不同生物降解过程中具有重要的作用,特别是其能够在最后阶段促进聚合物在土壤环境中的降解过程^[40]。不同存在形态的 PHB 也具有不同的降解速率,具有低结晶度和多相结构的 PHBV 的平均降解速率要比 PHB 高出 20%~30%^[41]。此外,环境温度也会影响到 PHA 的降解过程。

为了研究新型的 PHBHHx 热塑性塑料的降解性能,将 PHBHHx、PHB 和 Ecoflex (BASF 的一类产品)分别置于加菌淤泥中并进行降解速率的对比研究。经过 18 天的降解过程,有 40% 的 PHBHHx 和 20% 的 PHB 降解,而只有 5% 的 Ecoflex 降解;同时扫描电镜(SEM)照片也显示 Ecoflex 的表面要比 PHBHHx 和 PHB 的表面更光滑。研究还发现,PHBHHx 在含有 0.1g/L 脂肪酶的磷酸缓冲溶液的简单体系中的降解速率受 HHx 含量的影响,其中 P(HB-co-12% HHx)要比 PHB、P(HB-co-5% HHx)和 P(HB-co-20% -HHx)的降解速率高,SEM 照片显示 P(HB-co-12% HHx)的样品表面在降解之后有很多孔洞存在。这些结果表明,表面形态会在很大程度上影响到 PHBHHx 的降解过程,而 P(HB-co-12% HHx)由于具有较低结晶度和粗糙的表面,因而具有很高的降解速率^[42]。

2.2 聚羟基烷酸酯的力学性能和热性能

PHB 是最为典型的一类 PHA 聚合物,它属于短链 sclPHA,包括 PHBV。sclPHA 通常较脆(图 2.8)。典型的 mclPHA 为 P(HO-co-HD),它具有一定的弹性(图 2.8)。聚羟基丁酸酯羟基己酸酯共聚酯(PHBHHx)结合了 scl-和 mcl-PHA 的性能,是一类很好的热塑性塑料(表 2.1)。PHB、PHBV、PHBHHx 和 P(HO-co-HD)目前都

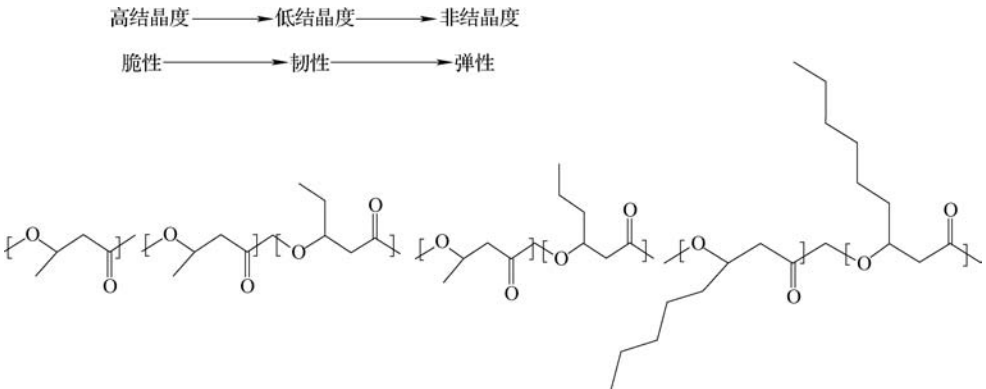


图 2.8 sclPHB、PHBV、PHBHHx 和 mclP(HO-co-HD) 的结构式
(注：上述 PHA 聚合物的力学性能由左向右依次由脆性变为韧性再变为弹性，而结晶度则由左向右依次降低)

属于大规模生产的生物聚酯^[4-6,11]，因而得到了广泛的研究和关注。

表 2.1 各种聚羟基烷酸酯（PHA）和传统塑料的性能比较^[29]

	熔融温度/℃	玻璃化转变温度/℃	拉伸强度/MPa	断裂伸长率（%）
聚羟基丁酸酯（PHB）	177	4	43	5
聚（羟基丁酸酯-co-10% 羟基戊酸酯）[P(HB-co-10% HV)]	150	—	25	20
聚（羟基丁酸酯-co-20% 羟基戊酸酯）[P(HB-co-20% HV)]	135	—	20	100
聚（羟基丁酸酯-co-10% 羟基己酸酯）[P(HB-co-10% HHx)]	127	-1	21	400
聚（羟基丁酸酯-co-17% 羟基己酸酯）[P(HB-co-17% HHx)]	120	-2	20	850
聚丙烯	170	—	34	400
聚苯乙烯	110	—	50	—
聚对苯二甲酸乙二酯（PET）	262	—	56	7300
高密度聚乙烯（HDPE）	135	—	29	—

注：HV 为 3-羟基戊酸酯，HHx 为 3-羟基己酸酯。

2.2.1 聚羟基烷酸酯的力学性能

由表 2.1 可以看出，与 PHBV 和 PHBHHx 相比较，PHB 的力学性能非常差，然而 PHB 却具有很低的价格。所以，目前的研究主要集中在如何提高 PHB 的力学性能方面。Iwata 等将非晶 PHB 在低于玻璃化转变温度附近采用冷拉的方法得到了单轴取向的 PHB 膜，使其具有很好的强度和韧性^[43]。由熔融结晶和溶剂脱除法制备的 PHB 薄膜通常比较脆、取向复杂且很难进行重复性再生产，而由熔融淬火的方法制备的薄膜为橡胶态，易拉伸，且拉伸到 1000% 后能够完全复原，将其进行拉伸后再退火，就能使其具有很好的力学性能。其拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量分别为 237MPa、

112% 和 1.5 GPa。他们还发现,如果进行两步拉伸过程,PHB 的力学性能将得到进一步的提高,分别为 287 MPa、53% 和 1.8 GPa。在取向高度纤维的 X 射线图中可以看到归属于 α 和 β 型斜方晶体的衍射线,力学性能的提高不仅是由分子链的取向高度所引起,也是由纤维和片晶所形成的锯齿状及网状结构共同作用的结果。单轴取向薄膜的力学性能在室温下经历 4 个月之后仍旧未发生改变,表明高取向度和结晶度可以避免二次结晶过程的发生。上述研究结果也表明,可以通过加工过程来改善 PHB 的力学性能^[43]。

Ficher 等利用两次拉伸过程将超高分子质量的 PHB 制备成了具有高力学性能的单轴取向薄膜^[44]。当在 100℃ 下进行第一次热拉过程后,再进行淬火,发现在该过程中球晶的生长速率达到最大,拉伸强度达到 277 MPa,断裂伸长率达到 84%。他们由此认为,材料力学性能的提高是由取向分子链和片晶之间锯齿状结构的共同作用所致。为了进一步提高材料的力学性能,在第一次拉伸之后及淬火之前,继续在室温下进行第二次拉伸,薄膜的拉伸强度随着第二次的拉伸速率得以提高,可以达到 400 MPa,表明二次拉伸是一种非常有效地得到高强度 PHB 膜的加工方法。所得到的 PHB 材料的力学性能在 2 个月之后仍未发生任何变化,表明取向高度和锯齿状结构的片晶有效地避免了二次结晶过程的发生^[44]。类似地,PHBHHx 薄膜的力学性能也可由该方法得以提高^[45]。

2.2.2 二维傅里叶变换红外校正光谱在 PHA 研究中的应用

利用传统的二维傅里叶变换红外校正光谱(2D FT-IR)可以研究 PHBHHx 和 PHBV 生物合成共聚物大分子中的组分对结晶行为的影响。在 1730 cm⁻¹ 处的羰基吸收峰的强度对聚合物的结晶度非常敏感。2D 光谱研究结果表明,羟基己酸酯单元在半晶 PHBHHx 共聚物中存在于非晶区,导致了聚合物结晶度和结晶速率的降低。由于同质二形现象的存在,PHBV 聚合物中当羟基戊酸酯摩尔分数达到 25% 时仍具有很高的结晶度,因此对应于晶区和非晶区的羰基吸收峰将会同时发生变化^[46]。

对 PHBHHx 和 PHBV 共聚物的预熔过程也进行了 2D FT-IR 研究,在很宽范围内吸收谱带的偏移都被选择用于研究聚合物的热致相变行为,如 C=O (1710 ~ 1770 cm⁻¹)、C-H (2910 ~ 3010 cm⁻¹) 和 C-O-C (1220 ~ 1310 cm⁻¹) 处的吸收谱带^[47-49]。2D 谱图的研究结果表明,在螺旋结构聚合物链的高度取向被破坏之后,随着晶区的消失,渐渐形成了一种液体状态的非晶结构。类似地,2D 光谱对 PHB 的研究结果也表明,完全非晶区的出现并不是和晶区的消失同时发生的,表明在非晶区和晶区之间有一个过渡态,可能对应于 1730 cm⁻¹ 处的吸收谱带^[36]。另外,这种中间态也在 PHB 由熔融的非晶态到结晶过程中可以观察到,这种中间态可能会对材料的加工过程非常有用^[47]。同样,DSC 研究结果表明,HV 和 HHx 的协同作用使共聚物的熔融温度与 PHB 相比有 70℃ 的下降^[50],这将非常有益于熔融加工工艺。

2.2.3 聚羟基烷酸酯的熔融和结晶过程

在 PHB 的球晶结构中,用正极化偏光器或不用偏光器都可以看到同心圆环,这

些圆环曾经被认为是球晶中的裂纹,但是通过原子力显微镜 (AFM) 已经证实这些同心圆环是生长过程中形成的台阶,而不是所谓的裂纹。这些台阶的高度可达几百个纳米,并且外部的台阶往往比内部台阶要高,这可能是由晶体的逐层生长过程所导致^[51]。实时原子力显微镜的观察结果表明,这些台阶正是由相邻的两个球晶生长前沿碰撞所产生的结果,这些球晶结构中的台阶在被限制在玻璃板或聚亚胺板之间的熔体结晶过程中形成,但是在 PET 的载物片上却无法看到。所以,这些台阶也可能是由于不稳定移动的熔体膜边缘被限制在球晶表面和所覆盖的载物片中间所形成。载物片的润湿性在台阶的形成过程中起着重要的作用^[52]。

通过原位 FT-IR 可以研究 PHB 和 PHBHHx 的熔融和结晶过程^[53]。通过比较晶区和非晶区吸收峰的偏移发现,PHB 的熔融温度范围很窄,而 PHBHHx 却有一个很宽的熔融温度区间,表明后者片晶结构的厚度分布也很宽,这些研究结果刚好和 DSC 的结果相吻合。在 PHB 的结晶过程中,烷基在结晶之前就能很好地紧密排列,而在 PHBHHx 的结晶过程中,由于长的丙基侧链的存在,侧链的排列和结晶过程同时发生。在 FT-IR 谱图中,1230cm⁻¹处的吸收峰归属于螺旋结构链段的构象。结合 DSC 的测定结果,利用 1230cm⁻¹和 1453cm⁻¹处的吸收峰面积比可以得到 PHA 的结晶度^[53]。

在另外一项研究中,PHBV 无规共聚物的球晶结构可以在由聚合物 90℃ 下等温结晶 10h 得到^[54]。利用触点式 AFM,可以看到同心圆环和球晶结构表面的凹陷分别组成了片层结构的边缘和平面部分。这些周期性同心圆环的边缘和凹陷刚好对应于由偏光显微镜观察到的周期性消光环。AFM 测试结果表明,探针和晶体表面的相互作用很大程度上受到片晶取向的影响^[54]。

通过实时 AFM 还观察了手性 PHBHHx 共聚物薄膜溶液的结晶过程,其片晶结构呈现了非常复杂的生长方式,即扭曲、弯曲、向后翻转和支化的形式。片晶的连续弯曲结构在球晶半径方向交替呈现边缘和平面结构,巨大的扭曲错位形成了新的片晶。前进和拖尾的协同作用促使了扭曲晶体的形成。扭曲片晶在螺旋错位之前形成,表明螺旋错位并不是弯曲作用所致。观察到的所有右旋的扭曲晶体很可能是由晶体结构的手性作用所致。提高聚合物的结晶温度,相应地也会降低扭曲和弯曲片晶的尺寸^[54]。

2.3 微生物聚羟基烷酸酯的生产工艺和规模

目前,尽管已经发现了很多种类的 PHA,但能大规模生产和商业开发的只有三类:即 PHB、PHBV、PHBHHx。此外,还有小规模生产的 mclPHA,所以仍然需要继续深入研究这些特殊聚酯的生产工艺。

2.3.1 微生物聚羟基烷丁酸酯 (PHB) 和聚羟基丁酸酯共羟基戊酸酯 (PHBV) 的生产

很多工作已经研究了 PHB 和 PHBV 的微生物生产工艺^[3,5-9],这些试验结果的积累已经使 Chemie Linz AG/Austria 在 1980 年进行了 PHB 的工业化生产,他们使用的生

产细菌是 *Alcaligenes latus*。然而,较差的力学性能和加工性能却限制了 PHB 这类环境友好性包装材料的开发利用。PHBV 由 Zeneca/UK 公司开发,他们使用的生产细菌是 *Wautersia eutropha*, PHBV 具有比 PHB 更优异的性能(表 2.1),也是 ICI 公司的一个 BIOPOL 品牌。

Bacillus spp 生产 PHB

最先被报道用来生产 PHB^[55]的是 *Bacillus* spp,这是由于它具有较快的生长速率、以各种廉价的碳为原料、对其他细菌具有很强的抗污染性等优点。但是在工业化生产中,利用 *Bacillus* spp 并不能生产出 PHB。Chen 等利用从 DSM 中随机提取出来的 *Bacillus* spp 11 生产出了 PHB,但是在振动的烧瓶中其产量不超过细胞干重的 50%^[8]。

为了研究 *Bacillus* spp 生产 PHB 的可能性,利用由废蜜糖污染的土壤中提取出来的 *Bacillus* 菌株为模型进行研究^[56]。结果表明,PHB 的生产过程受多种因素的影响,例如高的碳氮比例和碳磷比例就能够促进 PHB 的形成,而低浓度的氧气条件却会抑制 PHB 的形成。同时,这些因素能够促使孢子的形成,进而降低 PHB 的含量和细胞干重,且生产的 PHB 具有很低的相对分子质量。也就是说,PHB 的生成和孢子的形成之间的竞争是 PHB 产量降低的原因。因此,*Bacillus* spp 可能不是一个很好的工业化生产 PHB 的菌株,其很薄的革兰氏阳性细胞壁也使得细胞很容易破裂,而且 PHB 提取过程也很复杂^[56]。

Alcaligenes Latus 生产 PHB

Alcaligenes Latus 是一种适合工业化生产 PHB 的菌株^[5],可以在富糖溶液中快速生长,PHB 的积聚量可达细胞干重的 90% 以上^[57];还有研究者尝试利用 *A. Latus* 从废弃物中生产 PHB^[58]。Chemie Linz AG/Austria 公司利用 *Alcaligenes Latus* DSM 1124 在 15m³ 的发酵罐中以每周 1000 kg 的产量生产 PHB^[59],该菌种主要在含有蔗糖的碳源矿物中生长。利用 *Alcaligenes Latus* 菌种生产的 PHB 通常可以适合制备杯子、瓶子和试验用的注射器等。德国 Biomer 公司具有该类 PHB 的加工工艺和生产技术,其产品主要包括梳子、钢笔和弹丸等。

Wautersia eutropha 生产 PHB

中科院微生物研究所和天津北方中国食品公司合作研究利用 *Wautersia eutropha* 在 1m³ 的发酵罐中生产 PHB,在含葡萄糖的矿物介质中生长 48h 后,细胞的密度达到 160g/L,可以生产细胞干重 80% 的 PHB。令人惊奇的是,该菌种生长到如此大的密度,却并不需要富氧条件,这可能是在工业生产中 PHB 所达到的最高细胞密度,详细资料可咨询中国宁波天安生物材料有限公司。

Azotobacter vinelandii 生产 PHB

Azotobacter vinelandii UWD 菌种在蜜糖介质中具有很快的生长速率^[10],其具有较大的尺寸,范围为 1~8μm。生产的 PHB 占细胞干重的 90%,其相对分子质量为 $(1\sim4)\times10^{6[9]}$,这在野生菌中是非常少见的。低通风状态可以提高 PHB 的产量,所以 PHB 的生产过程被分为两个阶段:即高通风条件下的细胞生长和低通风条件下的

PHB 积聚过程^[10]。在实验室的小规模发酵罐生产中,细菌在蜜糖介质中经过 48h 的生长,PHB 的产量可达 36g/L。

清华大学微生物实验室与广东江门生物技术开发中心协作,首次利用 *A. vinelandii* UWD 菌种在蜜糖介质中生产了 PHB,该研究是在无自动供氧系统的 4m³ 发酵罐中进行的。经过 48h 的生长,细胞的密度达到了 75~80g/L,PHB 的含量达到了细胞干重的 72%,细胞的直径达到了 6 μ m。由于较高的 PHB 积聚量和较大的细胞尺寸,可以使用蝶式离心机很方便地将生物体从反应介质中分离出来。同时,在 60℃ 下,在 0.2% SDS 的溶液中经过 2h 的处理,细胞很容易破裂,进而方便了 PHB 的下游加工。使用该菌种的关键问题在于,要达到较高的细胞密度,在生长过程中需要较高浓度的氧容量。由于纯氧系统需要较高的费用,而富氧空气由于其丰富的资源使得工业化发酵制备 PHB 成为了可能。

清华大学聚合物科学和工程研究所目前正研究由该菌种生产 PHB 的技术,研究主要集中于提高材料的机械强度和拓展该类聚酯材料在组织工程方面的应用。

Wautersia eutropha 生产 PHBV

该菌种在葡萄糖的存在下经过 70h 的生长,通过积聚 PHBV,细胞的密度可达到 70~80g/L。常见的洗发香波瓶就是由 PHBV 制备得到(商业名为 BIOPOL),然而由于经济原因,BIOPOL 产品的商业化并不成功,其专利权先后转让给 Monsanto 和 Metabolix。

宁波天安有限公司和中科院微生物研究所协作开发了可以高效生产 PHBV 的工艺,在没有纯氧存在的情况下,*R. eutropha* 在 1000L 的发酵罐中经过 48h 的生长,细胞的密度可以达到 160g/L。细胞可以积聚 80% 的 PHBV,生产效率为 2.5g/h/L;其中 HV 的含量可达到 8%~10%,该工艺在很大程度上降低了 PHBV 的生产成本。

由于生长速率、PHBV 生产效率、细胞和 PHBV 含量的提高,使得该 PHBV 产品具有很强的经济竞争能力,所以通过对发酵和加工工艺的改进,这种生产 PHBV 或其他 PHA 的方法将是非常廉价的。

2.3.2 微生物聚羟基丁酸酯共羟基己酸酯 (PHBHHx) 的生产

近来,清华大学与广东江门生物技术开发中心、韩国的 KAIST 公司、美国的 Procter & Gamble 公司相继利用 *Aeromonas hydrophila* 菌种^[4],在葡萄糖和月桂酸的存在下,于 60℃ 下在 20m³ 的发酵罐中生产出了 PHBHHx^[4]。细胞的干重可达 50g/L,而 PHBHHx 只占细胞干重的 50%;且 PHBHHx 需要在乙酸乙酯和正己烷中进行提取,复杂的过程提高了生产费用。广东江门生产的 PHBHHx 已经被开发用于卫生材料、无纺布、包装带、柔性包装材料、热成型器件、涂布纸、合成纸、涂布体系和医疗器械(www.nodax.com)。P&G 公司将 HB 和中等链长度 HA 单体单元的共聚物注册为 NODAX 商标。

在目前的实际商业化应用中,PHBHHx 的生产成本仍然比较高。然而,很多研究正致力于改善 PHBHHx 的生产和加工工艺,更多的研究则集中在提高细胞密度和简化加工成型工艺方面。选择一个高效的、可以利用葡萄糖生产 PHBHHx 的菌种将是

降低生产成本的一个重要方法。

Akiyama 等利用豆油作为碳源进行规模化 PHBHHx [P(3HB-co-5mol% 3HHx)] 的发酵生产, 他们使用的是由 *Aeromonas caviae* 合成 PHA 重组的菌株 *Wautersia eutropha*,^[60] P(3HB-co-5mol% 3HHx) 的年产量可达 5000t, 根据所生产产品的性能指标, 其生产成本约为 3.5~4.5 美元/kg。而以葡萄糖为碳源, 类似 PHB 生产规模的费用约为 3.8~4.2 美元/kg。比较 P(3HB-co-5mol% 3HHx) 和 PHB 的生产成本, 发现以豆油为碳源的能量消耗生命周期要比以葡萄糖为碳源的短, 同时前者二氧化碳的排放量要高于后者。但是, 生产这类生物聚合物的能量消耗生命周期和二氧化碳的排放量明显低于那些传统的石油化工原料来源的聚合物材料^[60]。

代谢工程生产聚羟基丁酸酯共羟基己酸酯

细菌 *Aeromonas hydrophila* 一直没有被应用在基因工程方面, 但是研究者们已经发现可以利用其生产 PHBHHx, 并且用 4AK4 菌种已经进行了工业化的生产^[4]。在任何条件下, 该菌种所生产的 PHBHHx 中 HHx 的含量都稳定在 10%~15%。

由湖水中分离出来的代号为 CGMCC 0911 的 *Aeromonas hydrophila* 细菌生产的 PHBHHx 中含有 4%~6mol% 的 HHx。该野生菌在月桂酸中生长 48h, 可以生产细胞干重 49% 的 PHBHHx, 其中 HHx 的含量为 6mol%。当用 *Escherichia coli* 的 Acyl-CoA 脱氢酶基因将 *A. hydrophila* CGMCC 0911 表达之后, 该重组菌株可以积聚 47% 的 PHBHHx, 其中 HHx 的含量可达 17.4mol%^[61]。同时还发现, 无论利用野生菌株还是重组菌株, 当改变培养液中葡萄糖的浓度时, HHx 的含量也随之变化。将 5g/L 的葡萄糖加入到 5g/L 的月桂酸培养液中, 野生菌株 *A. hydrophila* CGMCC 0911 在该混合基质中可以生产 45% PHBHHx/CDW, HHx 的含量达到 8.8mol%; 而在单独的葡萄糖基质中所生产产物仅含 5% 的 HHx。当重组 *A. hydrophila* CGMCC 0911 菌株在月桂酸和 8~10g/L 葡萄糖的基质中生长, HHx 的含量可提高到 35.6mol%。当葡萄糖的含量超过 10g/L, 细胞的生长、PHA 的含量和 HHx 的摩尔分数将大幅度下降^[61]。因此, 我们可以通过改变菌株的代谢过程和生长条件操控 PHBHHx 的含量。

还有很多研究者们尝试生产 *E. coli* PHBHHx^[62], 他们将 *E. coli* 的 Acyl-CoA 脱氢酶基因 (*yafH*) 用 PHA 合酶基因 (*phaC_{Ac}*) 和由 *Aeromonas caviae* 得到的烯酰辅酶 A 水合酶 *phaJ_{Ac}* 进行表达, 然后将表达后的质体分别引入 *E. coli* JM109、DH5 α 和 XL1-blue。与使用 *phaC_{Ac}* 和 *phaJ_{Ac}* 的菌株体系相比较, 由 *phaC_{Ac}*、*phaJ_{Ac}* 和 *yafH* 重组的 *E. coli* 菌株可以积聚至少 4 倍量的 PHBHHx, 含 *yafH* 的重组体生产 PHBHHx 后的细胞干重明显高于不含 *yafH* 的菌株。这表明对 *yafH* 的高效表达可以增强烯酰辅酶 A 水合酶的基质 acyl-CoA 供应, 并且随着前驱体的供应, 重组菌株可以积聚更多的 PHBHHx^[62]。

为了得到组成一致的 PHBHHx, 研究者们将 *Wautersia eutropha* 的酮裂解酶和乙酰还原酶用 *phbA* 和 *phbB* 编码, 然后引入 *A. hydrophila* 4AK4^[63]。当以不同浓度的葡萄糖酸盐作基质时, 这种重组体生产的 PHBHHx 中含有 3~12mol% 的 3HHx。还可以将血红素基因 *Vitreoscilla* (*vgb*) 引入上述重组体内, 在实验室研究中 PHBHHx 的质量分数可以提高到 38%~48%。在发酵罐内的生产研究中发现, 当提高葡萄糖酸盐在

介质中的浓度时, 由 phbA 和 phbB 重组的菌株所生产的 PHBHHx 总 3HHx 的分数有所降低。与不含 vgb 的菌株相比, 含有 phbA、phbB 和 vgb 的重组体 *A. hydrophila* 具有很好的 PHBHHx 生产能力, 且具有很高的由十二烷酸盐到 PHBHHx 的转化效率。综合考虑到丰富的生长碳源和简单的生长条件, *A. hydrophila* 4AK4 将是一种在发酵工程中非常有用的菌种。

除了利用发酵工程生产 PHBHHx, 一些研究者们还相继研究用发酵工程成功生产 PHA 的单体^[64-70], 这些手性的单体还有望被用来生产高附加值的化学品。

2.3.3 微生物中等链长度的聚羟基烷酸酯 (mclPHA) 的生产

中等链长度的 mclPHA 可以由 *Pseudomonas oleovorans*、*Pseudomonas stutzeri* 和其他 *Pseudomonas* spp 生产。研究结果表明, 由油污染类资源分离出来的细菌都可以生产 mclPHA^[71-78]。

Pseudomonas oleovorans 可以非常有效地快速生产 PHA。在充足的条件下, 细胞可以积聚超过其干重 50% 的 PHA, 但是需要很长的时间^[79]。Jung 等设计了一种将两个发酵罐连在一起的可以连续生产的系统: 细胞可以在第一个发酵罐中快速生长, 在同样的条件下细胞在第二个发酵罐中快速积聚 PHA^[79]。通过试验可以在很宽的浓度范围内研究体系的瞬时状态, 而且他们还研究了温度、酸度、营养条件和碳源等因素对 PHA 产量的影响。结果表明, 由 *P. oleovorans* 生产 PHA 的最优化条件类似于单一阶段的生产方式, 并且在最优化的生产条件下, PHA 的产量可达 1.06g/h。在这些条件下, *P. oleovorans* 在第二个发酵罐中所生产的 PHA 达到细胞干重的 63%。这是目前 *P. oleovorans* 所达到的在烷烃类介质中最高的 PHA 产量和 PHA 含量。

由油类污染的土壤中分离出来的 *P. stutzeri*1317 菌株可以在各种碳源条件下生长, 包括葡萄糖和大豆油^[22,75]。在大豆油介质中, 该菌株可以生产 63% 的 mclPHA; 而在葡萄糖介质中, 只能生产 51% 的 PHA。目前的研究正集中在利用该菌株生产更高产量的 mclPHA 方面。

2.4 聚羟基烷酸酯的应用

目前对 PHA 的应用研究主要集中在如何应用于生物降解材料和环境友好包装材料, 以及生物植入材料方面。

2.4.1 生物降解包装材料

NodaxTM是由 Procter&Gamble (P&G) 公司开发的系列含短链 HB 和 mcl HA 的共聚物, 该公司重点研究并解决使用发酵法低成本生产该类产品的工艺, 以及研究这类材料性能。P&G 公司利用其多个子公司和研发机构的优势, 在全球范围内开发这类产品。他们具有最好的技术、科学家和工程师, 以及及时的市场反馈。

P&G 主要服务于中转商和用户, 他们将所制备的树脂转化为初级阶段的产品,

包括膜、纤维、模具以及二级阶段的无纺布和层压纸包装等。终端用户则利用这些产品制备成工业包装品,例如尿布、汉堡包和电脑等的包装。最后,这些产品用过之后可以以多种形式堆肥,进而继续进行生物循环。

2.4.2 生物植入材料

研究者们对 PHBHHx 的生物相容性进行了体外实验^[80],将大鼠的纤维原细胞 L929 在由 PHB、PHBHHx 及其混合物、聚乳酸 PLA 基质上分别进行培养。结果发现,L929 在 PHB 和 PLA 膜上生长最慢,可以存活的细胞数量仅为 $8.8 \times 10^2 \sim 1.8 \times 10^4/\text{cm}^2$;而在 PHB 和 PHBHHx 混合物所制备的薄膜上具有很快的生长速度,随着 PHB/PHBHHx 混合物的比例由 0.9:0.1 降低到 0:1,薄膜上可以存活的细胞数量由 $9.78 \times 10^2/\text{cm}^2$ 增加到 $1.9 \times 10^5/\text{cm}^2$,显示了 PHBHHx 对材料的生物相容性具有很大的贡献。经过脂肪酶和 NaOH 处理的材料,其生物相容性也分别有了很大的提高。然而,PHBHHx 的含量在混合物中继续增加时,其生物相容性反而被削弱。另外还发现,由脂肪酶处理的材料要比由 NaOH 处理的生物相容性好。对 PHB 和 PLA 进行同样条件的处理,可以发现含有 PHBHHx 的混合物材料的生物相容性也要比 PLA 的高^[80]。

原子力显微镜照片显示,PHB 薄膜经过脂肪酶或 NaOH 处理后,其表面由原来的多孔结构变得更为光滑;而处理过的 PHBHHx 的表面则没有太大的变化。这些结果表明,聚酯材料包膜表面的形貌对细胞在其表面的粘附以及生长具有显著的影响^[81]。

还可以将 PHB 和 PHBHHx 的混合物制备成薄膜和支架^[81],结果发现随着 PHBHHx 在混合物中的含量由 40% 增加到 60%,该聚酯混合物材料薄膜的断裂伸长率由 15% 增加到 106%。软骨细胞在含 60% 质量分数 PHBHHx 的混合物支架材料上具有很好的生长和再生现象。X 射线能谱分析仪的结果表明,在该支架材料表面生长细胞基质具有很高的钙磷摩尔比 (1.66Ca/P),该值几乎与天然羟基磷灰石中的钙磷比例相当 (1.67Ca/P)。这些结果表明软骨细胞在 PHB/PHBHHx 混合物支架材料上对软骨的再生具有非常有效的生理功能^[81-84]。

还可以在 PHBHHx/PHB 的混合物支架上进行三维方向的软骨细胞培养研究,PHBHHx/PHB 混合物组成的多孔支架是由盐析的方法得到的,软骨细胞由白兔的关节软骨 (RAC) 提取并在支架上培养 28 天,每 4 天更换一次培养基质。结果表明,软骨细胞在 PHBHHx/PHB 支架材料上要比在 PHB 上增生得快,PHBHHx/PHB 的比例在 2:1 和 1:2 时要好于 1:1。此外,在支架材料上增生的软骨细胞在 28 天后仍保留了显型^[82]。这些结果也由半定量逆转录聚合酶链反应 (RT-PCR) 对骨胶原 11mDNA 在支架材料上生成骨胶原 11 的现象得以证实^[83]。

将骨髓基质细胞移植在 PHBHHx 上,通过 MTT 研究其增生情况,通过测定其碱性磷酸酶的活性和组织化学方法来评估细胞的分化性。同时也对 PHBHHx 薄膜的湿润性和热学性能进行了研究,结果表明骨髓基质细胞可以在 PHBHHx 材料上粘附、增生并分化为成骨细胞。这些结果也表明 PHBHHx 材料对骨髓基质细胞具有很好的亲和力并有望被用在骨组织工程方面^[85,86]。所有这些结果表明 PHA,特别是 PHBHHx

非常有望被开发成为一种具有生物相容性的移植材料。

2.5 聚羟基烷酸酯的前景展望

尽管各种研究都在尝试降低 PHA 产品的生产成本,但是相对于生产费用只有 1 美元/kg 的传统塑料如聚丙烯、聚苯乙烯等,这仍是一个挑战。转基因移植的成功将会使廉价 PHA 产品的大量生产成为可能,要达到该目标,增强 PHA 基因在廉价植物(如油菜和土豆)上的应用仍需要大量的工作。

合成含新型单体单元结构的 PHA 将会开辟一个新的研究领域,并且越来越多的可以合成各种 PHA 的菌种正在被分离出来。一些菌种可以具有很高的 PHA 生产量和利用简单的基质如葡萄糖和蔗糖合成特殊的 PHA 结构,利用含特定功能基团的前驱体可以合成具有特殊性能的 PHA。具有压电性、非线性、光学活性、生物降解和生物相容性的 PHA,将具有其他以传统方法合成的功能聚合物无可比拟的优越性。

除了可以用作塑料外,PHA 还可以作为精细化工中生产手性氨基酸的原料。与其他新型聚合物相比较,PHA 氨基酸及其衍生物更加容易被准入精细化工市场。

由于具有可观的工业价值,PHA 系列产品的研究从长远看来将是一个非常前景的课题,生物学家、分子学家、聚合物科学家、材料学家以及与工业的结合将是 PHA 研发成功的关键因素,相信在新的世纪里将会有更多新的发展。

2.6 参考文献

- [1] Anderson AJ and Dawes EA, Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev.* 1990, 45: 450-472.
- [2] Chen GQ, Wu Q, Zhao K, Yu HP and Chan A. Chiral Biopolyesters-Polyhydroxyalkanoates Synthesized by Microorganisms. *Chinese J of Polymer Science* 18 (2000) 389-396.
- [3] Chen GQ, Koenig KH and Lafferty RM, Production of poly-D(-)-3-hydroxybutyrate and poly-D(-)-3-hydroxyvalerate by strains of *Alcaligenes latus*. *Antonie van Leeuwenhoek* 60 (1991) 61-66.
- [4] Chen GQ, Zhang G, Park SJ and Lee S, Industrial Production of Poly(hydroxybutyrate-co- hydroxyhexanoate). *Appl Microbiol Biotechnol* 57, 2001, 57: 50-55.
- [5] Hanggi UJ, Pilot scale production of PHB with *Alcaligenes latus*, pp. 65-70. In: *Novel Biodegradable Biobial Polymers* (ed. Dawes, ED), Kluwer Academic Publishers, Netherlands 1990.
- [6] Byrom D, Production of poly- β -hydroxybutyrate and poly- β -hydroxyvalerate copolymers. *FEMS Microbiol. Rev.* 1992, 103: 247-250.
- [7] Chen GQ and Page WJ, Production of poly-beta-hydroxybutyrate by *Azotobacter vinelandii* UWD in a two-stage fermentation process. *Biotechnol. Biotechniques* 1997, 11: 347-350.
- [8] Chen GQ, Koenig KH and Lafferty RM, Occurrence of poly-D (-)-3-hydroxy-alkanoates in the genus *Bacillus*. *FEMS Microbiol. Letters*, 1991, 84: 173-176.
- [9] Chen GQ and Page WJ, The effect of substrate on the molecular weight of poly-beta-

- hydroxybutyrate produced by *Azotobacter vinelandii* UWD. *Biotechnol. Lett.* 1994, 16: 155–160.
- [10] Chen GQ and Page WJ, Production of poly-beta-hydroxybutyrate by *Azotobacter vinelandii* UWD in a two-stage fermentation process. *Biotechnol. Techniques*, 1997, 11: 347–350.
- [11] Weusthuis RH, Kessler B, Dielissen MPM, Witholt B and Eggink G, Fermentative production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoate). In *Biopolymers (Polyesters I)* (ed. Doi Y and Steinbüchel A) pp 291–316 (2002).
- [12] Brandl H, Cross RA, Lenz RW and Fuller C, *Pseudomonas oleovorans* as a source of poly(β -hydroxyalkanoates) for potential applications as biodegradable polyesters. *Appl. Environ. Microbiol.* 1988, 54: 1977–1982.
- [13] Cross RA, Bacterial polyesters: structural variability in microbial synthesis, pp 173–188. In: *Biomedical Polymers: Designed-to-degrade Systems* (ed. Shalaby SW), Hanser, New York.
- [14] Doi Y, Kitamura S and Abe H, Microbial synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate). *Macromolecules*, 1995, 28: 4822–4828.
- [15] Caballero KP, Karel SF and Register RA, Biosynthesis and characterization of hydroxybutyrate-hydroxycaproate copolymers. *Int. J. Biol. Macromol.* 1995, 17: 86–92.
- [16] Kato M, Fukui T and Doi Y, Biosynthesis of polyester blends by *Pseudomonas* sp. 61-3 from Alkanolic acids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, 69: 515–520.
- [17] Hong K, Chen GQ, Tian WD, Huang WY and Fan QS, Isolation of microorganisms capable of synthesizing novel biopolymers from oil contaminated soil and water. *Tsinghua J. Sci. Technol.* 1998, 3: 1063–1069.
- [18] Yao J, Zhang G, Wu Q, Chen GQ and Zhang RQ, Production of polyhydroxy-alkanoates by *Pseudomonas nitroreducens*. *Antonie van Leeuwenhoek* 1999, 75: 345–349.
- [19] Cross RA, Bacterial polyesters: structural variability in microbial synthesis, pp 173–188. In: *Biomedical Polymers: Designed-to-degrade Systems* (ed. Shalaby SW), Hanser, New York.
- [20] Eggink G, de Waard P and Huijberts GNM, Formation of novel poly(hydroxy-alkanoates) from long-chain fatty acids. *Can. J. Microbiol.* 1995, 41(Suppl. 1): 14–21.
- [21] Kim O, Gross RA and Rutherford DR, Bioengineering of poly(b-hydroxyalkanoates) for advanced material applications: incorporation of cyano and nitrophenox side chain substituents. *Can. J. Microbiol.* 1995, 41 (Suppl. 1): 32–43.
- [22] He WN, Tian WD, Zhang G, Chen GQ and Zhang ZM, Production of novel polyhydroxy-alkanoates by *Pseudomonas stutzeri* 1317 from glucose and soybean oil. *FEMS Microbiol. Lett.* 1998, 169: 45–49.
- [23] Preusting H, Nijenhuis A and Witholt B, Physical characteristics of poly(3-hydroxy-alkanoates) and poly(3-hydroxyalkenoates) produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on aliphatic hydrocarbons. *Macromolecules*. 1990, 23: 4220–4224.
- [24] Doi Y and Abe C, Biosynthesis and characterization of a new bacterial copolyester of 3-hydroxyalkanoates and 3-hydroxy- ω -chloroalkanoates. *Macromolecules*. 1990, 23: 3705–3707.
- [25] Song JJ and Toon SC, Biosynthesis of novel aromatic copolyesters from insoluble 11-phenoxyundecanoic acid by *Pseudomonas putida* BM01. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, 62: 536–544.
- [26] Kim YB, Rhee YH, Han SH, Heo GS and Ki JS, Poly-3-hydroxyalkanoates produced from *Pseudomonas oleovorans* grown with ω -phenoxyalkanoates. *Macromolecules* 1996, 29: 3432–3435.

- [27] Kim DY, Kim YB and Rhee YH, Bacterial poly(3-hydroxyalkanoates) bearing carbon-carbon triple bonds. *Macromolecules* 1998, 31: 4760–4763.
- [28] Kim O, Gross RA, Hammar WJ and Newmark RA, Microbial synthesis of poly(β -hydroxyalkanoates) containing fluorinated side-chain substituents. *Macromolecules* 1996, 29: 4572–4581.
- [29] Lütke-Eversloh T, Bergander K, Luftman H and Steinbüchel A. Identification of a new class of biopolymer: bacterial synthesis of a sulfur-containing polymer with thioester linkages. *Microbiology*, 2001, 147: 11–19.
- [30] Haywood GW, Anderson AJ and Dawes EA, A survey of the accumulation of novel polyhydroxyalkanoates by bacteria. *Biotechnol. Lett.* 1989, 7: 471–476.
- [31] Helm D, Labischinski H, Schallehn G and Naumann D, Classification and identification of bacteria by Fourier-transform infrared spectroscopy. *J Gen Microbiol*, 1991, 137: 69–79.
- [32] Naumann D, Helm D, Labischinski H and Giesbrecht P, The characterization of microorganism by Fourier-transform infra-red spectroscopy (FT-IR). *Modern techniques for rapid microbiological analysis* (ed. Nelson WH). VCH, New York (1991), pp. 43–96.
- [33] Naumann D, Keller S, Helm D, Schultz NC and Schrader B, FT-IR spectroscopy and FT-Raman spectroscopy are powerful analytical tools for the non-invasive characterization of intact microbial cells. *J Mol Struct*, 1995, 347: 399–406.
- [34] Helm D and Naumann D, Identification of some bacterial cell components by FT-IR spectroscopy. *FEMS Microbiol Lett.*, 1995, 126: 75–80.
- [35] Nicols PD, Henson JM, Guckert JB, Nivens DE and White DC, Fourier transform infra-red spectroscopic methods for microbial ecology: analysis of bacteria, bacterial polymer mixtures and biofilms. *J Microbiol Lett.*, 1984, 4: 79–94.
- [36] Hong K, Sun SQ, Tian WD and Chen GQ, A rapid method for detecting bacterial PHA in intact cells by FT-IR. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, 51: 523–526.
- [37] Braunegg G, Sonnleitner B and Laerty RM, A rapid gas chromatographic method for the determination of poly-b-hydroxybutyrate in microbial biomass. *Eur J Appl Microbiol.*, 1978 6: 29–37.
- [38] Morikawa H and Marchessault RH, Pyrolysis of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Can J Chem.*, 1981, 59: 2306–2313.
- [39] Wu Q, Sun SQ, Yu PHF, Chen AXZ and Chen GQ, Environmental Dependence of Microbial Synthesis of Polyhydroxyalkanoates. *Acta Polymerica Sinica*, 2000, 6: 751–756.
- [40] Song CJ, Wang SF, Ono S, Zhang BH, Shimasaki C and Inoue M, The biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/V) and PHB/V-degrading microorganisms in soil. *Polymer Adv Technol.*, 2003, 14: 184–188.
- [41] Volova TG, Belyaeva OG, Plotnikov VF and Puzyr AP, Studies of biodegradation of microbial polyhydroxyalkanoates. *Appl Biochem Microbiol.*, 1998, 34: 488–492.
- [42] Wang YW, Mo WK, Yao HL, Wu Q and Chen GQ, Biodegradation studies of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Polym Degrad Stability*, 2004, 85: 815–821.
- [43] Iwata T, Tsunoda K, Aoyagi Y, Kusaka S, Yonezawa N and Doi Y, Mechanical properties of uniaxially cold-drawn films of poly([R]-3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 217–224.
- [44] Aoyagi Y, Doi Y, Iwata T. Mechanical properties and highly ordered structure of ultra-high-molecular-weight poly[(R)-3-hydroxybutyrate] films: Effects of annealing and two-step drawing. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 209–216.

- [45] Fischer JJ, Aoyagi Y, Enoki M, Doi Y and Iwata T, Mechanical properties and enzymatic degradation of poly([R]-3-hydroxybutyrate-co-[R]-3-hydroxy hexanoate) uniaxially cold-drawn films. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83: 453–460.
- [46] Tian G, Wu Q, Sun SQ, Noda I and Chen GQ, Two-Dimensional Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Study of Biosynthesized Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) and Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *J of Polymer Sci.*, 2002, Part B 40 (7): 649–656.
- [47] Tian G, Wu Q, Sun SQ, Noda I and Chen GQ, Study of Thermal Melting Behavior of Microbial Polyhydroxyalkanoates Using Two-Dimensional Fourier-Transform Infrared FT-IR Correlation Spectroscopy. *Appl. Spectroscopy*, 2001, 55 (7): 888–894.
- [48] Tian G, Wu Q, Sun SQ, Noda I and Chen GQ, Study of Pre-melting and Crystallization Process of Biosynthesized Poly(3-hydroxybutyrate) Using Two-dimensional Fourier-Transform Infrared Spectroscopy. *Chem J Chinese Universities*, 2002, 8: 1627–1631.
- [49] Wu Q, Tian G, Wu Q, Sun SQ, Noda I and Chen GQ, Study of Microbial Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) Using Two-Dimensional Fourier-Transform Infrared Correlation Spectroscopy. *J Appl Polym Sci.*, 2001, 82: 934–940.
- [50] He JD, Cheung MK, Yu PHF and Chen GQ, Thermal Analyses of Poly(3-hydroxybutyrate), Poly(3-hydroxy-butyrate-co-hydroxylvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyl-hexanoate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82 (1): 90–98.
- [51] Xu J, Guo BH, Zhang ZM, Chen GQ and Wang XF, Topography of polyhydroxybutyrate banded spherulites. *Chem J Chinese Univ.*, 2002, 23: 1216–1218.
- [52] Xu J, Guo BH, Chen GQ and Zhang ZM, Terraces on banded spherulites of polyhydroxyalkanoates. *J Polym Sci Pol Phys.*, 2003, 41 (18): 2128–2134.
- [53] Xu J, Guo BH, Yang R, Wu Q, Chen GQ and Zhang ZM, *In situ* FT-IR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. *Polymers*, 2002, 43 (25): 6893–6899.
- [54] Jiang Y, Zhou JJ, Li L, Xu J, Guo BH, Zhang ZM, Wu Q, Chen GQ, Weng LT, Cheung ZL and Chan CM, Surface properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) banded spherulites studied by atomic force microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Langmuir*, 2003, 19 (18): 7417–7422.
- [55] Jun X, Guo BH, Zhang ZM, Zhou JJ, Jiang Y, Yan S, Li L, Wu Q, Chen GQ and Schultz JM, Direct AFM observation of crystal twisting and organization in banded spherulites of chiral poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Macromolecules*, 2004, 37: 4118–4123.
- [56] Macrae RM and Wilkinson JF, Poly-beta-hydroxybutyrate metabolism in washed suspensions of *bacillus cereus* and *Bacillus megaterium*. *J. Gen. Microbiol.* 1958, 19: 210–220.
- [57] Wu Q, Huang HH, Hu GH, Chen JC, Ho KP and Chen GQ, Constitutive Production of Poly-3-hydroxybutyrate by strain of *Bacillus aureus* JMa5 Cultivated in Molasses Media. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2001, 80 (2): 111–118.
- [58] Chen GQ, Produktion von Poly-D(-)-3-Hydroxybuttersäure und Poly-D(-)-3-Hydroxyvaleriansäure mit Einzel- und Mischpopulation von *Alcaligenes latus* DSM 1122, 1123 bzw. 1124. Ph.D. Thesis, Graz University of Technology, Graz/Austria (1989).
- [59] Yu PH, Chua H, Huang AL, Lo W and Chen GQ, Conversion of Food industrial Wastes into Bio-plastics. *Appl. Biochem. and Biotechnol.*, 1998, 70: 603–614.
- [60] Hrabak O, Industrial production of poly- β -hydroxybutyrate. *FEMS Microbiol. Rev.* 1992, 103: 251–256.

- [61] Akiyama M, Tsuge T and Doi Y, Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation. *Polym Degradation and Stability*, 2003, 80: 183–194.
- [62] Lu XY, Wu Q and Chen GQ, Production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) with Flexible 3-hydroxyhexanoate Content in *Aeromonas hydrophila* CGMCC 0911. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 2004, 64: 41–45.
- [63] Lu XY, Wu Q and Chen GQ, Enhanced production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) via manipulating the fatty acid oxidation pathway in *E. coli*. *FEMS Microbiol Lett.*, 2003, 221: 97–101.
- [64] Qiu YZ, Ouyang SP, Wu Q and Chen GQ, Metabolic Engineering for Production of Copolyesters Consisting of 3-Hydroxybutyrate and 3-Hydroxyhexanoate by Recombinant *Aeromonas hydrophila* Harboring *phbA* and *phbB* Genes. *Macromolecular Biosci.*, 2004, 4: 255–261.
- [65] Gao HJ, Wu Q and Chen GQ, A Novel Genetically Engineered Pathway for Production of D-(-)-3-hydroxybutyric acid by recombinant *Escherichia coli*. *FEMS Microbiol Lett.*, 2002, 213: 59–65.
- [66] Zhao K, Tian G, Zheng Z, Chen JC and Chen GQ, Effect of acrylic acid on Production of D-(-)-3-hydroxybutyric acid and D-(-)-3-hydroxyalkanoic acid by recombinant *Escherichia coli*. *FEMS Microbiol Lett.*, 2003, 218: 59–64.
- [67] Wu Q, Zheng Z, Xi JZ, Gao HJ and Chen GQ, Production of 3-(R)-Hydroxybutyric acid by Recombinant *Escherichia coli* HB101 Harboring Genes of *phbA* and *phbB*. *Chem Eng J Japan*, 2003, 36: 1170–1173.
- [68] Zheng Z, Zhang MJ, Zhang G and Chen GQ, Production of 3-hydroxydecanoic acid by recombinant *Escherichia coli* HB101 harboring *phaG* gene. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2004, 85: 93–101.
- [69] Zheng Z, Gong Q, Liu T, Deng Y, Chen JC and Chen GQ, Thioesterase II of *Escherichia coli* plays an important role in 3-hydroxydecanoic acid production. *Appl Environ Microbiol.*, 2004 70: 3807–3813.
- [70] Lee SY, Lee Y and Wang FL, Chiral compounds from bacterial polyesters: Sugars to plastics to fine chemicals. *Biotechnol Bioeng.*, 1999, 65: 363–368.
- [71] He WN, Zhang ZM, Hu P and Chen GQ, Microbial synthesis and characterization of polyhydroxyalkanoates by strain DG17 from glucose. *Acta Polymerica Sinica*, 1999, 6: 709–714.
- [72] Xi JZ, Wu Q, Yan YB, Zhang ZM, Yu HP, MK Cheung, Zhang RQ and Chen GQ, Hyperproduction of polyesters consisting of medium-chain-length hydroxyalkanoate monomers by strain *Pseudomonas stutzeri* 1317. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2000, 78: 43–49.
- [73] Hong K, Chen GQ, Yu PH, Zhang G and Liu Y, Effect of C/N ratio on monomer composition of polyhydroxyalkanoate (PHA) produced by *Pseudomonas mendocina* 0806 and *Pseudomonas pseudoalkaligenus* YS1, *Appl. Biochem. and Biotechnol.*, 2000, 84–86: 971–980.
- [74] Tian WD, Hong K, Chen GQ, Wu Q, Zhang RQ and Huang WY, Production of polyesters consisting of medium chain length 3-hydroalkanoic acids by *Pseudomonas mendocina* 0806 from various carbon sources. *Antonie van Leewenhoek*, 2000, 77: 31–36.
- [75] Chen GQ, Xu J, Wu Q, Zhang ZM and Ho KP, Synthesis of copolyesters consisting of medium-chain-length-hydroxyalkanoates by *Pseudomonas stutzeri* 1317. *Reactive & Functional Polymers*, 2001, 48: 107–112.
- [76] Zhang G, Hang XM, Green P, Ho KP and Chen GQ, PCR Cloning of Type II Polyhydroxyalkanoate Biosynthesis Genes from two *Pseudomonads* strains. *FEMS*

- Microbiology Lett.*, 2001, 198 (2): 165–170.
- [77] Hang XM, Zhang G, Wang GL, Zhao XH and Chen GQ, PCR cloning of polyhydroxyalkanoate biosynthesis genes from *Burkholderia caryophylli* and their functional expression in recombinant *Escherichia coli*. *FEMS Microbiol Lett.*, 2002, 210: 49–54.
- [78] Hang XM, Lin ZX and Chen GQ, Polyhydroxyalkanoate Biosynthesis by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* YS1. *FEMS Microbiol Lett.*, 2002, 212 (1): 71–75.
- [79] Jung K, Hazenberg W, Prieto M and Witholt B, Two-stage continuous process development for the production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates). *Biotechnol Bioeng.*, 2001, 72: 19–24.
- [80] Yang XS, Zhao K and Chen GQ, Effect of Surface Treatment on the Biocompatibility of Microbial Polyhydroxyalkanoates. *Biomaterials*, 2002, 23 (5): 1391–1397.
- [81] Zhao K, Yang XS, Chen JC and Chen GQ, Effect of Lipase Treatment on the Biocompatibility of Microbial Polyhydroxyalkanoates. *J Mater Sci. Mater in Med.*, 2002, 13: 849–854.
- [82] Zhao K, Deng Y, Chen CJ and Chen GQ, Polyhydroxyalkanoate (PHA) Scaffolds with Good Mechanical Properties and Biocompatibility. *Biomaterials*, 2003, 24 (6): 1041–1054.
- [83] Deng Y, Zhao K, Zhang XF, Hu P and Chen GQ, Study on the three-dimensional proliferation of rabbit articular cartilage derived chondrocytes on polyhydroxyalkanoate scaffolds. *Biomaterials*, 2002, 23 (20): 4049–4056.
- [84] Zheng Z, Deng Y, Lin XS, Zhang LX and Chen GQ, Induced Production of Rabbit Articular Cartilage-Derived Chondrocytes Collagen II on Polyhydroxyalkanoates Blend. *J Biomater Sci. Polymer Edn*, 2003, 14: 615–624.
- [85] Deng Y, Lin XS, Zheng Z, Deng JG, Chen JC, Ma H and Chen GQ, Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) Promoted Production of Extracellular Matrix of Articular Cartilage Chondrocytes *in vitro*. *Biomaterials*, 2003, 24: 4273–4281.
- [86] Yang M, Zhu SS, Chen Y, Chang ZJ, Chen GQ, Gong YD, Zhao NM and Zhang XF, Studies on bone marrow stromal cells affinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Biomaterials*, 2004, 25: 1365–1373.

第 3 章 氧化生物降解聚烯烃

D M Wiles, Plasticchem Consulting, Canada

3.1 前言

这种类型的氧化物降解塑料并不常见，通常是指具有以下特点的塑料：因为特殊的组成或者加入化学添加剂，使其在环境中的氧化降解速率大大加快。虽然这种塑料最初是生物惰性材料，但是其氧化产品却具有生物降解。

3.1.1 氧化生物降解塑料的特征描述

最近，烯烃类聚合物成为备受关注的一类特殊的热塑性材料，它们能够在环境中被氧化且氧化后的产物还能够被自然界中的微生物吸收。当然，从原则上来说所有聚烯烃类聚合物最终都要在环境中氧化降解，只是其降解的速度会根据不同的条件而异。各种影响因素如温度、紫外 UV 辐射（如暴露于太阳下）和机械应力（如风、雨）都影响着这些聚烯烃类产品的氧化降解速度。通常氧是必须的条件，甚至在缺乏抗氧剂的条件下，未改性的聚烯烃在不同的环境中由氧化降解变脆的时间也要从数月到数年不等。但是，氧化生物降解聚烯烃类产品却可以从数月到几周内环境中变脆并裂解。

聚烯烃通常被认为是具有生物惰性的聚合物。事实上，在用 ASTM 标准方法 D5338 测试生物降解塑料的需氧降解过程中，聚乙烯呈现隐性。现在已经得到确切的证明，聚乙烯的氧化产品可以很容易地进行生物降解（参考 3.5 节）。为了使聚烯烃的氧化降解速率可以满足通常塑料的使用要求和抛弃处理需求，往往要在传统聚烯烃的配方中加入一种或几种活化/敏化类的助剂或者结构单元。这类“活化”聚烯烃被称为氧化生物降解聚烯烃（参考 3.2.2 节）。

值得注意的是，氧化生物降解过程在自然界具有重要的意义。利用这种方式，有机材料如木材、木质素和天然橡胶中的化学元素可以重新循环回归至生物圈。

3.1.2 氧化生物降解聚烯烃塑料的定义

生物降解塑料在 ASTM（D6002 或者 D6400）中被定义为：“在自然界中的细菌、真菌或藻类等微生物的存在和作用下能够分解的一种降解塑料”。对于那些由生物作用的降解塑料来说这种定义是很恰当的，但是忽略了线性聚酯由水解而引起的非生物作用的相对分子质量降低，如优先于生物同化作用的水解产品。这种 ASTM 定义方法也忽略了先于生物同化作用的聚烯烃类的氧化降解过程。很明显，氧化生物降解

塑料还需要一种更为确切的定义。

在这部分内容中,对氧化生物降解塑料提出了下述可以被接受的通用概念,即塑料的降解是过氧化作用和细胞作用的一种现象,二者可以同时发生或者相继发生。这种定义主要是基于 Gerald Scott 教授写入 Bsi 标准的氧化生物降解的概念发展而来(参看第12章)。另外一种定义方法则强调两大类生物降解塑料的并行性,“水化生物降解即聚合物链的断裂主要是由非生物的、微生物的或者二者结合作用引起的水解过程;氧化生物降解即聚合物链的断裂是由非生物、微生物或者二者结合作用引起的氧化反应”,而这些定义都将在 CEN 的 TC249/WG9 术语描述中被归一化(参看第12章)。

3.2 聚烯烃的过氧化反应

碳氢主链聚合物(如聚烯烃)的氧化降解是一个支化的反应过程,在特定的情况下它涉及环化反应的及过氧化基团连接在主链碳原子上的反应,是一系列独立的、简单的过程,在本章中称之为氧化过程、氧化降解或者过氧化过程。

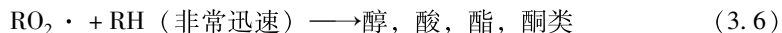
3.2.1 基元化学反应

尽管在加工过程中有抗氧剂和除氧设备的存在,但是通常认为,在聚烯烃的熔融过程中总会有一些氧化反应的发生,最终将导致很少量的过氧化基团连接在聚合物主链的碳原子上。这些过氧化物的含量很难由 FT-IR 谱图测得,但是这些发色基团对聚烯烃的光敏感性具有很重要的作用。如果其含量非常低,将会对地面的太阳光具有很好的透过性且不受其影响,那么也没有必要在本章中详细讨论这些生色基团的存在对材料的影响。由于聚烯烃的过氧化过程是一个循环反应,下面总结出了这种由过氧化基团开始的系列反应过程:

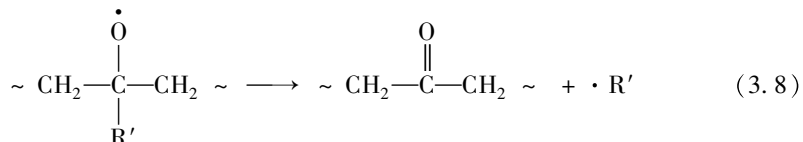
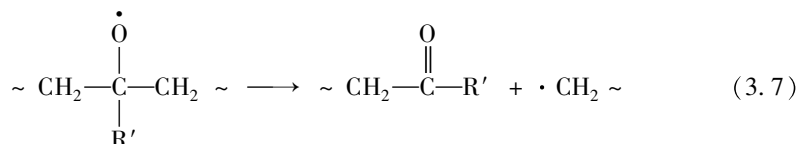


式中,RH 代表聚烯烃分子链。

这种循环反应已经被很多学者所证实^[1-12],并且该反应可以毫无疑问地被应用在很多热塑性产品中。氧化过程是一个支化反应过程,在不含稳定剂的情况下具有自动加速的现象。为了简化起见,在这里没有给出终止反应。但是,对于塑料的氧化降解过程,就要考虑材料的加工所引起聚合物链的断裂和不可避免的力学性能的降低。这个过程就涉及将稳定的、惰性的聚烯烃转化为可生物降解的中间产物(参看 3.5 节)

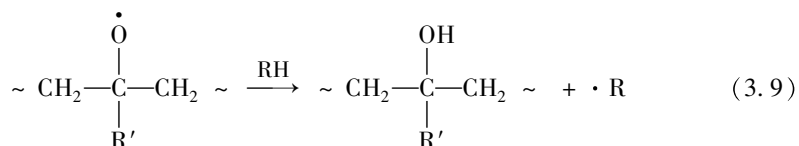


其中的烷氧自由基 ($\text{RO}\cdot$) 非常不稳定, 它将迅速分解为酮或醛 (取决于其原始的过氧化基团的结构), 并且这些羰基基团将进一步发生氧化反应生成酸酯或者类似的天然原料。Albertsson 教授和其同事^[13,14]深入研究了低密度聚乙烯经过热或光降解之后的产物, 部分体系还含有降解助剂。这些以特定形式生成的产物可以以下列烷氧自由基的反应进行表达。



式中, R' 代表三元烷氧基团中的烷基基团或者二元烷氧基团中的 H。

除非过氧化基团靠近聚合物的链端, 否则 $\text{RO}\cdot$ 基团的快速反应 (特指 β 位的断链反应) 很容易使聚合物的分子链量降为原来的 $1/3$ 。烷氧自由基的其他反应包括从附近的聚合物主链上提取一个 H 原子的反应:



该反应不会直接引起聚合物主链的断链反应, 也就是相对分子质量的降低, 但将在聚合物链上形成另外一个烷基自由基, 并将引起另一个氧化反应的循环, 如式 (3.4)。

上述每个独立的反应过程 (3.1 ~ 3.9) 并不完全代表聚烯烃在热或紫外环境中的情况, 这些方程式仅仅强调了由过氧化基团引起的聚合物相对分子质量的降低。并且这些基团的形成在热或紫外环境的引发下具有加速的效应, 它们的不同之处仅在于所形成的中间产物酮对紫外敏感而对热比较稳定。其他氧化反应的过程就非常相似, 具体将在其他部分进行详细描述^[1-3]。

3.2.2 化学添加剂

为了使材料具有特定的性能, 通常需要在橡胶或塑料中加入少量的非聚合物材料, 同时也可以降低生产成本。实际上, 成功商业化的产品中一般都有几种特定的添加剂, 并且每个组分都具有其特定的功能。多年来, 一直被使用的添加剂包括抗氧剂、抗静电剂、抗臭氧剂、阻燃剂、光稳定剂、染料或颜料等。毫无疑问, 除了在体内使用的生物材料外, 几乎所有的橡胶和塑料都使用了添加剂。

另一方面, 橡胶和塑料中添加剂的用量又有一定限制, 不仅因为这些添加剂在

价格上比聚合物昂贵,而且过量的添加剂对材料的性能也没有太大作用。另外,在聚合物材料中能够融入的添加剂的量是有特定限制的,过量的添加剂将会溢出到材料的表面。

长期以来,聚合物科学家和材料科学家的研究主要集中在延长塑料使用寿命的方法和材料方面,对碳氢聚合物氧化过程的研究也主要是上述过氧化基团^[4-7]的反应。维持热塑性塑料较长周期的稳定性主要是通过两大类添加剂的加入,在材料的加工和使用过程中可以降低过氧化基团的生成速率,或者可以使生成的过氧化基团以非自由基的形式分解。另外,文献中还专门研究了保护材料免受由太阳光或紫外 UV 诱发降解的稳定剂,以及专门在户外使用的聚烯烃材料的配方设计。同时也要注意,很多高效的稳定剂至今还在被应用,由于其特定的结构和化学成分,因而具有加工抗氧剂、长期抗氧剂和紫外 UV 稳定剂的作用。也正是由于各种添加剂的存在和使用,使得各种不同的塑料被广泛应用在人们生活的各个方面。

尽管由于各种添加剂的作用,各种塑料产品已经被大量生产、改性和应用,但是在这里我们将重点描述聚烯烃类塑料。在过去的 35 年中,已有上千篇文献报道了关于聚烯烃降解和稳定的研究,感兴趣的读者可以查阅到很多这类文章^[1-12]今后,这也仍将是一个具有很大挑战性的和重要商业价值的研究课题。

3.3 聚烯烃使用寿命的控制

3.3.1 长期使用寿命控制

如前所述,通过添加稳定剂来延长聚烯烃塑料产品的使用寿命已经进行了很多尝试。经过多年的研究,已经开发了高度耐用的材料,可以应用在运输、建筑和其他消费产品等领域。破坏该类材料的因素主要包括热、太阳光中的紫外 UV 成分和机械应力,并且在很多情况下是这几种因素的综合。一种对聚烯烃材料常见的应力和化学破坏方法是将聚合物加热至刚刚高于熔点时使聚合物通过一个小孔。实际上,在将聚烯烃加工成产品时,通常需要两次以上这样的过程。通过加入热抗氧剂可以非常有效地消除在加工过程中产生的过氧基团,进而避免自由基的产生。但是,热抗氧剂通常并不能避免聚烯烃材料在长期的使用过程中热诱发自由基的产生,也不能避免材料由紫外 UV 辐射引起的氧化降解。所以就要用到光稳定剂来满足这个要求,通过添加一定量的光稳定剂可以满足控制产品使用寿命的需要。也就是说,延长产品的使用寿命就要降低聚合物链上过氧基团的形成速率和降解速率,一些早期的研究工作将在第十七章进行详细介绍。

3.3.2 短期使用寿命控制

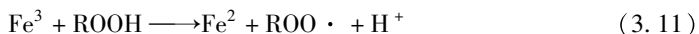
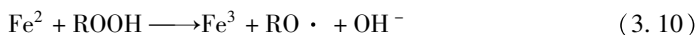
在很多情况下,由聚烯烃得到的材料只需要很短的使用寿命且可以以某种形式堆埋处理。包装袋特别是食品包装袋往往就需要较短的使用寿命,通常聚烯烃购物

袋或手提袋只需使用几次即可。包括贮存时间和使用时间, 这些产品维持其适用性能的总时间一般是1年左右或者更少。在某些地方, 购物袋还要进行回收并循环利用, 但是通常情况下这些购物袋会被掩埋或者被当做垃圾处理。由于这些购物袋在被掩埋之前被用来收集厨房或其他家庭垃圾, 在这种情况下, 聚烯烃购物袋可以存在几十年, 并且抑制食品、纸张或其他垃圾的降解过程^[12]。其他类似情况还有废弃的垃圾袋、食品包装、快餐的包装盒等。

因此, 维持聚烯烃产品在适中的贮存和使用时间里的应用性能就显得非常重要, 在使用和抛弃之后, 这些材料的应用性能能够迅速消失, 这样就可以避免废弃塑料在宝贵的掩埋空间中长期存在, 同时也能够加速材料的降解。要实现聚烯烃材料废弃后迅速降解, 不能简单地将加工过程中的抗氧化剂剔除而加入一种氧化剂。这种材料将不能拥有加工和预期的贮存及使用寿命, 它们将过早地成为废弃的碎片。所以, 氧化降解聚烯烃将会成为首选并且可以很好地控制材料的使用寿命。

3.4 聚烯烃的氧化降解

在聚烯烃转化为二氧化碳和水的化学或微生物过程中, 通过氧化降解首先使聚合物的相对分子质量大大降低, 并将疏水性的材料转化为亲水性的材料。比较聚烯烃材料的生产和使用条件, 如下节所述, 氧化聚烯烃具有生物降解性能, 但问题的关键在于如何确保氧化聚烯烃在材料的制备、贮存和使用过程中不会发生很大程度上的氧化降解。但当这些材料在使用后, 其氧化降解过程要比传统的聚烯烃材料快很多, 且降解速率与周围的环境有很大关系。要达到这个目的, 可以将少量促进连接在聚合物主链上过氧化基团分解的助剂加入到基体树脂中, 过渡金属盐通常就是作为降解助剂加入的^[3,16], 以铁离子作为例子的化学反应如下所示:



众所周知, 氧化反应倾向于向低活化能的双分子过氧化物的分解方向进行^[3], 由氧化作用引起的这种分解反应将会受到热和光诱导因素的影响。

需要强调的是, 这些金属盐自身并不是氧化生物降解塑料发生氧化反应的引发剂, 它们并不影响传统聚烯烃的加工和使用过程, 所生产的产品在贮存和使用过程中和传统的聚烯烃产品并没有区别。为了使过渡金属降解助剂体现它们的作用, 要引发聚烯烃材料的氧化反应往往需要周围环境的一个或多个因素的作用。和传统的氧化反应一样, 这些因素包括热、UV光或机械应力等, 通常是环境中的这几种因素综合在一起的作用, 下面进行详细分析。

已有很多文章或专著对热或光诱导氧化反应进行了详细描述, 例如参考文献[1-12]。本章的3.2节也已经对聚合物氧化反应后的产物和聚合物分子质量的降低进行了阐述。聚烯烃塑料产品在使用之后通常不是被循环利用, 而是被掩埋处理。传

统的塑料直到残留的稳定助剂被消耗完毕才开始发生氧化反应，同时以较大的块状存在的废弃垃圾在掩埋之后也具有很低的降解速度，可能以完整无缺的状态保持几十年时间。在一些实际应用中，如农用地膜中的助剂成分可以使氧化降解聚烯烃材料稳定几个月到1年的时间，更多的氧化降解聚烯烃材料则具有更短的使用寿命。由于没有稳定助剂的存在和降解助剂所增强的过氧化反应速率，这些材料在被抛弃之后可以立即发生氧化反应。掩埋垃圾中的微生物所产生的热量足以使体系的温度高于周围环境，在这种情况下，含有强氧化剂的聚烯烃将发生氧化反应和材料结构的破坏反应，最后只剩下聚乙烯结构。环保产品公司（EPI）开发了一系列全降解助剂（TDPA）配方，将TDPA加入到传统的聚烯烃树脂中，就可以增强其降解性能，进而控制产品的寿命。将含有EPI公司的TDPA的聚乙烯和聚丙烯薄膜分别置于热或光照作用下，表3.1列出了实验室和户外测试的结果。含TDPA的聚乙烯薄膜产品在掩埋环境中的相关参数如表3.2所示。

表 3.1 含 TDPA 聚烯烃材料加速降解过程中的性能变化

样 品		熔融指数 ML/ (g/10min)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 (%)
高密度聚乙烯手提袋/TDPA（未经紫外光作用）		0.15	41.7	548
在紫外光中暴露时间/h	96	—	20.6	18.1
	144	—	16.8	9
	216	17.1	16.2	3
高密度聚乙烯包装袋/TDPA 样品户外暴露：羰基化指数经过 59 天后为 0.31（不含 TDPA 的样品经户外暴露后也没有变脆）				
聚丙烯包装袋/TDPA（未经紫外光作用）		14.6	47.3	904
在紫外光中暴露时间/h	48	—	23.9	407
	72	—	17.8	39
	96	—	10.3	≈1
聚丙烯包装薄膜/TDPA 样品户外暴露：经过 90 天后 MI 为 40（不含 TDPA 的样品经户外暴露后也没有变脆）				
聚丙烯包装薄膜/TDPA 经过实验室烘箱 71℃ 作用：经过 36 天后薄膜发生碎裂（不含 TDPA 的样品经热老化后也没有变脆）				

表 3.2 降解助剂 TDPA 的存在对掩埋 LDPE 薄膜（10 个月）的降解影响

样 品	熔融指数 ML/ (g/10min)	在 1.735cm ⁻¹ 处的 IR 吸收	由 GPC 测得的 重均分子量
不含 TDPA 的聚乙烯薄膜（未掩埋）	0.75	0	114000
不含 TDPA 的聚乙烯薄膜（覆盖）	1.11	0.25	107000
含 TDPA 的聚乙烯薄膜（未掩埋）	0.76	0	115000
含 TDPA 的聚乙烯薄膜（覆盖）	13.3	2.31	4250

商业化堆肥的温度通常要比掩埋的温度高很多，通常要在 70℃ 以上保持几天，或在 60℃ 以上保持几个星期。氧化降解聚烯烃的氧化降解过程在这种环境下是非常

快的,但是在堆埋或堆肥处理过程中的温度往往要低于加工温度。所以,问题的关键是如何在高于熔点温度下进行氧化降解聚烯烃的加工,并且能够保留材料中的组分在抛弃处理过程中对热诱导引发的敏感性。实际上只要在制备薄膜、袋子或容器之前,在树脂中加入少量的加工抗氧化剂就可以解决这个问题。这些微量的抗氧化剂可以在混合、成粒的过程中或者在制备产品器件之前有目的地加入;在消费产品器件制成之后,这些抗氧化剂还需要一定量的存在,以保证这些器件具有一个合适的贮存或使用时间。

3.5 聚烯烃的需氧生物降解

传统的聚烯烃是生物惰性材料,意为在微生物的作用下,使塑料中的碳原子转化为二氧化碳的可能性非常小^[17-20]。这是聚烯烃作为包装材料的一个最大优势,在很多应用方面具有长期的使用性能;也正是由于微生物不能够对材料进行作用,就使得其在交通、建筑和消费产品等各个方面的应用无所不在。然而,对于塑料包装袋,它们的使用寿命通常只需要几个月,使用之后的抛弃处理就是一个重要的问题,这时的生物惰性对塑料就是一个非常大的不利之处。

应用微生物是一门非常复杂的学科,但是依此可以将聚烯烃的生物惰性简化,这是由于聚烯烃的疏水性、高的相对分子质量以及不易被微生物进攻的功能基团等原因。例如,细胞外的微生物通常在水溶液介质中存在而很难在聚烯烃表面活动。另一方面,聚乙烯的氧化降解还可以促进细菌的生长^[17-24],这是由于塑料表面的氧化产物具有一定的亲水性,降低了相对分子质量聚合物提供了很多链基,这样也就为细胞体外的酶提供了反应场所。聚乙烯的需氧生物降解产物是二氧化碳、水、生物体和腐殖体等。这是针对于传统的聚乙烯,如果在通常的废弃处理环境中,含有稳定剂的聚乙烯可能需要更长的时间进行氧化。而氧化降解聚烯烃则在废弃之后具有很高的氧化反应速率,以及随后迅速发生的生物降解过程。所以,氧化降解的氧化反应是一个速率可控制的过程。

可能是由于受到 30 年前所发表的一些实验室工作资料的误解,通常大家会认为只有浓度低于 500g/mol 的碳氢化合物才能够维持微生物的生长。这些研究结果也是合理的,但是它和聚乙烯氧化产物在各种环境中的生物敏感性没有任何关系,这些聚合物分子可以降解的真实相对分子质量实际上是相当大的,可能达到几十万^[19]。

3.6 氧化生物降解聚烯烃的应用

值得注意的是,约在 30 年前,塑料垃圾特别是废弃聚乙烯,在被氧化处理之前通常会暴露在嗜热细菌的环境中^[17]。当时的主要处理方法是采用未过滤的太阳光对生物惰性聚乙烯进行光氧化降解,进而转化为生物降解的氧化产品,这就要合成聚合物链上含酮结构的光敏感性共聚物。这些材料在被抛弃之后,在室外环境的作用

下可以光降解为碎片,最终在环境中消失。此后,为了避免材料对太阳光的依赖性,文献中还对热和紫外光敏感的商业化塑料进行了研究。很多聚烯烃的应用产品都可以满足几个月的使用寿命,并且在使用后几个月内很快地降解,最终在几年的时间里可以达到生物转化。这些材料都具有可控的使用寿命,并且最后的废弃处理也可以在没有太阳光的环境下进行。这类氧化生物降解聚烯烃主要是通过将少量的降解助剂和传统的聚烯烃树脂混合得到,所涉及的有关化学反应在 3.2、3.3 和 3.4 节已经进行了介绍。下面着重介绍这两类材料中的应用技术特征。

3.6.1 含酮共聚物

众所周知,连接在碳氢聚合物分子上的羰基基团使聚合物分子对太阳光中的近紫外成分具有很强的敏感性。根据量子理论中的光子吸收概念,在没有发色团存在的情况下,聚烯烃对太阳光是透明的;如果将酮结构引入到聚烯烃分子上,它将吸收入射光中的近紫外波长。相关的综述文章已经讨论了乙烯—一氧化碳的氧化物以及其对塑料垃圾的降解过程控制^[25]。这些概念的建立主要基于 Toronto 大学 Hartley 和 Guillet 教授的研究结论,通过研究六套装饮料罐箱的环形提手的生物降解,这些概念被 Hi-ConeTM 进一步进行了充实。这些提手的使用已经得到了美国相关立法部门和美国环保机构的广泛认可。这些提手被认为具有很好的垃圾可处理性,减少了废弃垃圾的积累。

Guillet 等的研究结果也表明,连接在聚合物主链上的 α 酮的降解光子效率要远远高于其他类型的链结方式。另外他们还研究了 EcolyteTM 过程^[26],即将乙烯酮和乙烯、丙烯或苯乙烯等进行共聚,采用类似的方法还可以制备光降解性缩合聚合物。这类合成塑料对室内灯光几乎没有敏感性,但是在太阳光甚至天窗中的透过光的作用下能够很快发生光氧化反应。值得注意的是,材料的使用寿命可以通过聚合物的设计进行控制,增加酮的含量,相应地就会提高光降解的速率。每种聚合物的设计都将满足不同的应用需求。

Union Carbide 曾经报道乙烯—一氧化碳共聚物的光氧化产物的相对分子质量还不能达到可进行生物吸收的程度^[25],该结论可能是基于对早期非氧化碳氢化合物和非常有限的微生物种类的一种错误认识。相比而言,Guillet^[26]的研究则表明光降解 Ecolyte 聚乙烯和聚丙烯可以被土壤中的细菌生物吸收,但是吸收速率可能会非常慢。

3.6.2 Scott/Gilead 技术

Scott 和 Lemaire 等在 1994 年发表的文章,最早确切地证明了传统聚乙烯薄膜在金属降解助剂的存在下,能够迅速氧化生成生物降解产物^[19]。他们的研究结果表明,商业化聚乙烯被非生物铁催化反应之后,表面上的氧化产物可继续进行生物降解反应。其他一些有意义的研究结果也表明,具有较高相对分子质量 ($M_w = 40000$) 的羧酸氧化产物在被水洗掉之前就可以被微生物吸收。尤为重要的是,由 Scott/Gilead 技术所^[27-31]制备的聚乙烯农用产品的性能具有很好的使用寿命,降解之后的

产物无毒无害（参看第 17 章）。其中，亚铁/三价铁组合的氧化对在 3.4 节已经被用作例子进行降解助剂催化活性的阐释。在 Scott/Gilead 技术中，初始阶段的使用寿命铁盐被用作稳定剂，随后它在光化学的作用下转化为降解助剂。

3.6.3 EPI 技术

约 10 年前，环保产品公司（EPI）开发了助剂技术并在很多氧化生物降解材料中获得了商业化应用^[31-33]。EPI 的客户可以将全降解塑料助剂 TDPA 与传统的聚烯烃树脂进行混合，制备得到具有可控使用寿命的产品，如手提袋、垃圾袋、食品包装、肥料袋、快餐食品的包装袋以及日常掩埋垃圾的覆膜。汽巴精细化工与 EPI 公司合作研发了一些农用产品，这些产品都具有几个月的可控使用寿命并在使用之后具有很快的氧化生物降解速率，如农用地膜。这些产品，如商业化的 Envirocare™ 也应用到了 TDPA 技术。在使用寿命结束之后，太阳光中的近紫外线成分能够促进氧化反应，随后这些氧化产物在土壤微生物的作用下进行生物降解。

具有理想使用性能的一次性商业化肥料袋就是由 TDPA 助剂和传统的聚乙烯树脂制备得到的，其理想使用性能包括可拉长性、可伸展性、光滑性、韧性、轻便性、高湿强性以及价格低廉等。此外，在堆肥处理的过程中，这些肥料袋要经过很大程度上相对分子质量的降低，在热氧化作用下变脆，然后在机械应力作用下裂解为碎片。这些肥料袋不影响通常的有机垃圾的堆肥性，其自身就可以进行生物降解堆肥，而且不留下任何有害的残留物。传统的聚乙烯袋就不能满足这种降解需求。利用 EPI 的 TDPA 技术，澳大利亚的 Vienna Neustadt 已经生产出了堆肥袋，并且都能够满足使用要求^[33]。

很多种类的塑料包装产品在使用之后不是被回收利用，而是被掩埋处理。在这些应用领域内使用氧化生物降解聚烯烃就具有很多环境优点（参看 3.7 节），但是同时也要考虑使用的安全性。Keller&Heckman 专门负责美国食品和药品管理局在 TDPA 配方方面要求的认证，很多 TDPA 的配方已经被确认可以应用于各种食品的包装方面，同样 TDPA 也被欧洲食品科学管理委员会确认为安全。

3.7 聚烯烃材料的环境影响

将塑料用于包装、容器等各种应用方面具有比其他材料更多的环境优势^[26,34]。例如，与不透气的牛皮纸袋相比，聚乙烯购物袋具有很好的透气性、耐水性、生产低能耗性、高湿张性、轻便和体积小等优点。氧化降解聚烯烃具有所有这些优点，同时还具有可控的使用寿命和在抛弃之后较快的氧化降解速率，不会引起任何可能存在的回收问题。

3.7.1 掩埋处理

在废垃圾容器被掩埋处理之后，如果有充足的空气和水分，这些垃圾的需氧生

物降解需要一小段时间,这样将会在很大程度上减小垃圾的体积并延长掩埋空间的使用寿命。如果废弃塑料袋或其他塑料不再保持惰性,且能够使气体或液体侵入的情况下,有机垃圾中的很多碳将转化为二氧化碳而不是甲烷。最终,具有较低堆积程度的垃圾在无氧环境下也可以继续降解,这种情况下的环境优势将在第16章进行介绍^[15,32]。

对于掩埋处理,需要经常注意具体覆盖方法的设计以及周围卫生情况的管理^[15]。通常需要覆盖厚度约为15cm的土壤,尽管这种方法对降解非常有效,但是往往需要很高的费用和很大的空间。将聚乙烯薄膜覆盖在垃圾上面可以解决上述问题,但是由于薄膜的存在将会严重限制气体或液体侵入垃圾。正是由于塑料的持久稳定性,抑制了掩埋有机垃圾的需氧生物降解,同时也增加了掩埋地的垃圾容量。而由TDPA改性的聚乙烯可以满足这种覆盖要求,并且在后期可以发生氧化生物降解,并可在掩埋地环境下经过几个月的时间分裂为碎片(表3.3)。利用这种方式,有机垃圾的需氧生物降解性能也得到了加强。

表 3.3 掩埋实验中 EPI 的 Enviro 地膜的降解过程

样 品 位 置	熔融指数/ (g/10min)	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率 (%)	在 1.715cm^{-1} 处的 IR 吸收
加拿大的掩埋点 ^①				
未掩埋的样品	0.44	24.5	550	0.18
地面以下 1m 处	0.55	14.0	450	0.26
地面以下 2m 处	0.72	8.0	130	0.42
中国的掩埋点 ^②				
未掩埋的样品	—	24.0	480	0.24
地面以下 0.2m 处	—	22.6	450	0.26
地面以下 2m 处	—	10.1	40	0.59

① Chilliwack 掩埋点, British Columbia, 从 1995 年 12 月到 1996 年 3 月。

② 深圳厦荪掩埋点, 从 1998 年的 10 月到 12 月。

3.7.2 堆肥处理

商业化堆肥处理的实质就是生产出高质量的肥料,这就意味着在堆肥处理完成之后没有任何惰性物质存在。基于 TDPA 技术的堆肥袋分解所能达到的程度,在维也纳 Neustadt 工厂通过了评估^[33]。高质量堆肥处理必须满足国内和国际的低含量残余金属要求。EPI 袋技术也可以满足此项要求,聚烯烃类材料的氧化生物降解产物不含有害的或者有毒性残余物。正是由于这些原因,由 10000 个 TDPA-PE 袋在奥地利工厂堆肥处理的产品,分别在奥地利 Linz 的 BVA 实验室、比利时 Ghent 的 OWS 实验室进行了生物毒性评估。前者的结果表明在植物的耐受性试验中,堆肥产品没有任何负面影响,堆肥中的金属含量远远低于所允许的标准;在比利时实验室的研究结果也表明,对水芹、夏麦、水蚤、蚯蚓等的测试中也没有任何负面影响,结果如表 3.4 所示。

表 3.4 TDPA-PE 袋堆肥处理（AC）后对环境的影响

A：堆肥后的 TDPA 聚乙烯对发芽率和植物产量的影响			
介质 ^①	植 物 种 类	发芽率（%） ^②	植物产量/g
不含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	水芹	32.3	1.42
含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	大麦	33.3	1.68
不含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	水芹	92	14.0
含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	大麦	94	14.2
B：堆肥后的 TDPA 聚乙烯对水蚤存活率的影响			
介质	稀释因子 ^③	存活率（%）	
不含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	10.2	100	
	6.4	60	
	4.0	12	
含 TDPA 聚乙烯的堆肥介质	10.2	97	
	6.4	83	
	4.0	40	
C：堆肥后的 TDPA 聚乙烯对蚯蚓生长和存活率的影响			
介质（质量比）（人工土壤/堆肥）	存活率（%）	单条蚯蚓重量/g	
不含 TDPA 聚乙烯堆肥后的堆肥介质			
100/0	100	0.56	
35/65	88	0.36	
20/80	10	0.26	
0/100	0	0	
含 TDPA 聚乙烯堆肥后的堆肥介质			
35/65	100	0.43	
20/80	68	0.39	
0/100	20	0.27	

① 堆肥/土壤 = 1/3。
② 所添加的种子发芽的平均百分率。
③ 使用淡水稀释。

最后，还需要相当数量的生物体或腐质体在堆肥中的存在，它们可以在园艺或农业应用中传递营养成分，如果在堆肥袋中的所有碳在堆肥过程中都转化为二氧化碳，那么也就没有任何资源浪费。按照 ASTM D6400 和 EN13432 的降解要求，那些水解生物降解塑料的生物降解仍旧不能满足堆肥的要求。而对于由 EPI 技术制备的含 TDPA 配方的堆肥则没有任何问题（参看第 12 章）。多年前，ASTM 认为，生物同化作用可能在堆肥被应用到土壤中若干年后仍在继续。

3.7.3 丢弃处理

尽管已经经历了多年的相关教育和反对乱扔垃圾的规定，仍然还有人随意乱扔垃圾，如果任由这种漠视环境的行为继续下去，将会是非常不明智的。由于丢弃在环境中塑料的持久稳定性，如果要降低丢弃的垃圾量，就要广泛使用氧化生物降解

包装塑料^[26]。用一个简单的数学模型可以说明,限制户外丢弃垃圾的寿命是一种抑制垃圾积累非常有效的方法。影响氧化降解的户外天气因素包括热、紫外线、以风或沉积形式存在的机械应力,或者是几种因素的综合。但这并不能说明可以随意乱扔垃圾。然而应该引起注意的是,商业化氧化生物降解塑料除了可以用于堆肥处理、农业和掩埋处理的可降解包装材料外,它的使用还抑制了丢弃垃圾的积累。用 TDPA 技术制备的聚乙烯或聚丙烯薄膜、袋子、容器或其他器件都可以满足这些基本的需求^[31,32,35]。

丢弃的塑料垃圾对淡水和海水也会造成很严重的污染,解决该问题的关键在于如何找到这些污染的根源和所涉及到的塑料,可以想象利用具有短期使用寿命的聚烯烃材料可以部分缓解这个问题。如果这些产品是由氧化生物降解聚烯烃制备得到,那么在环境中的热、太阳光和机械应力的综合作用下,最终生成氧化降解产品并进行生物转化的产品。实验室的研究结果已经表明,含 TDPA 的聚乙烯氧化生物降解薄膜,在经过氧化降解后的生物降解阶段涉及水中的细菌作用^[36]。大河、湖泊和海洋中的很多塑料污染都源于陆地上丢弃的垃圾,后者可被冲洗或风刮至水中。这样,广泛使用氧化降解聚烯烃塑料也将会大大降低源于陆地垃圾的海洋垃圾污染。

3.8 氧化生物降解聚烯烃的前景展望

目前已经出现了很多由氧化生物降解聚烯烃制备的消费产品,并且种类还在持续增加。当回收利用不可能或不经济的时候,利用这些新型材料将会是非常明智的选择。每一项新应用都需要很多的尝试,并且相关的科学和技术需要不断发展。希望最近颁发的限制塑料手提袋使用的法规能够不再持续,这种方案的提出可能根本未考虑到塑料容器相对于其他材料容器的环保重要性和能源优势^[26,34]。降低使用后塑料的稳定性,最好的办法就是降低材料在抛弃后的寿命。

3.8.1 聚丙烯(PP)和聚苯乙烯(PS)塑料的应用

聚烯烃的氧化生物降解技术希望对所有碳氢聚合物都适用,即过氧化基团的形成-反应的机理是一个速度可控制的过程。显然,聚丙烯也是一个主要的塑料种类,含全降解塑料助剂 TDPA 的 EPI 技术也被应用到很多聚丙烯产品中,它们都具有很短的使用寿命,在使用之后可以被掩埋处理。如前所述,不含稳定剂的聚丙烯很容易在热或紫外环境中发生氧化,通过使用 TDPA 降解助剂可以很好地控制材料在使用后的氧化降解过程^[37]。这样,含 TDPA 的聚丙烯包装产品在掩埋处理的环境优势方面与前述的 TDPA-PE 产品基本相同,TDPA-PP 已经被证明在很多方面的应用是非常成功的^[37],如吸管、食品盒和 BOPP 薄膜。

最近的研究^[38]表明,很多聚烯烃,特别是商业化的全同立构聚丙烯在经过近紫外光的氧化预处理之后具有生物降解。通过一系列的物理/化学手段可以更好地证明其生物降解过程,然后在实验室的堆肥容器中进行孵化或者用 *A. niger* 进行真菌培养

测试。但是对于聚丙烯在生态中转化为二氧化碳的速度测定尚未得到解决,有待深入研究。

聚苯乙烯的氧化降解同样也涉及过氧化基团的形成和反应过程,主要发生在主链中每个重复单元的三元碳原子上。这就意味着氧化还原类型的过氧化基团的分解试剂作为降解助剂可以控制聚苯乙烯材料的使用寿命,这类材料将比传统的聚苯乙烯具有较快的氧化降解过程。美国国家工业 Blind 和 EPI 的一个合作计划表明,含 TDPA 的聚苯乙烯可以以通常的方式、常规的设备加工成常用的餐具。这些餐具对热氧化非常敏感,餐具在使用之后被掩埋处理,并具有很快的降解速率,但是在氧化之后如何进行生物降解还有待进行深入的研究。

3.8.2 厌氧环境中的生物降解

氧化降解聚烯烃的处理环境中都有足够的氧气和水分,以保证及时的氧化降解过程以及随后的生物降解。商业化的堆肥和农业应用也是在这种环境下发生的,但是掩埋处理则有所不同,其环境随着掩埋地和掩埋时间而变化。喜氧环境通常只针对表面的一层土壤,经过一段时间,当垃圾越来越多,内部的空气和水分逐渐减少,喜氧环境的成分越来越低。过氧化反应对氧化降解塑料的作用主要就是使之变脆并成为碎片,通常在掩埋处理之后需要一年的时间。然后可以使气体和水分进入垃圾内部,并使其中的有机成分进行喜氧生物降解,并最终使废物中的碳最大程度地转化为二氧化碳。而在厌氧环境中,碳则更容易转化为甲烷,这是由于甲烷是比二氧化碳浓度高出 24.5 倍的一种温室气体。但是,氧化生物降解塑料在掩埋之后,氧化产物能否被生物吸收?该问题的解决还有待测试方法的进一步发展。

3.9 参考文献

- [1] Scott G, *Atmospheric Oxidation*, Amsterdam, Elsevier, 1965.
- [2] Billingham N C and Calvert P D in Allen N S, *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, London, Applied Science, 1-28, 1983.
- [3] Carlsson D J and Wiles D M, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edn, New York, Wiley, 4, 631-696, 1986.
- [4] Wiles D M, 'The photodegradation of fiber-forming polymers' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 137-155, 1975.
- [5] Wiles D M, 'Photostabilization of macromolecules by excited state quenching', *Pure Appl Chem*, 1978, 50, 291-297.
- [6] Garton A, Carlsson, D J and Wiles D M, 'Photooxidation mechanisms in commercial polyolefins' in Allen N S, *Developments in Polymer Photochemistry - I*, London, Applied Science, 93-123, 1980.
- [7a] Al-Malaika S and Scott G, 'Thermal stabilization of polyolefins' in Allen N S, *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, London, Applied Science, 247-281, 1983.
- [7b] Al-Malaika S and Scott G, 'Photostabilization of polyolefins' in Allen N S,

- Degradation and Stabilization of Polyolefins*, London, Applied Science, 283–333, 1983.
- [8] Hawkins W L, 'The thermal oxidation of polyolefins – mechanisms of degradation and stabilization' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 77–94, 1975.
- [9] Chien J C W, 'Hydroperoxides in degradation and stabilization of polymers' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 95–112, 1975.
- [10] Grassie N and Scott G, *Polymer Degradation and Stabilization*, Cambridge, Cambridge University Press, 1985.
- [11] Scott G, 'Autoxidation and antioxidants: historical perspective' in Scott G, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants I*, London, Elsevier, 1–44, 1993.
- [12] Scott G, 'Photodegradation and photostabilization of polymers' in Scott G, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants II*, London, Elsevier, 385–489, 1993.
- [13] Karlsson S, Hakkarainen M and Albertsson A-C, 'Dicarboxylic acids and Ketoacids formed in degradable polyethylenes by zip depolymerization through a cyclic transition state', *Macromolecules* 30, 7721–7728, 1997.
- [14] Khabbaz F, Albertsson A-C and Karlsson S, 'Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation', *Polym Deg Stab* 63, 127–138, 1999.
- [15] Swift G and Wiles D M, 'Biodegradable and degradable polymers and plastics in landfill sites' in Kroschwitz J I, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, John Wiley & Sons, in press.
- [16] Osawa Z, 'Metal catalyzed oxidation and its inhibition' in Scott G, *Atmospheric Oxidation and Antioxidants II*, London, Elsevier, 327–362, 1993.
- [17] Eggins H O W, Mills J, Holt A and Scott G, 'Biodeterioration and biodegradation of synthetic polymers' in Sykes G and Skinner F A, *Microbial Aspects of Pollution*, London, Academic Press, 267–277, 1971.
- [18] Albertsson A-C and Karlsson S, 'The 3 stages in degradation of polymers – polyethylene as a model substance,' *J Appl Polym Sci*, 35 (5) 1289–1302, 1988.
- [19] Arnaud R, Dabin P, Lemaire J, Al-Malaika S, Chohan S, Coker M, Scott G, Fauve A and Maaroufi A, 'Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes', *Polym Deg Stab* 46, 211–224, 1994.
- [20] Weiland M, Daro A and David C, 'Biodegradation of thermally oxidized polyethylene', *Polym Deg Stab* 48, 275–289, 1995.
- [21] Karlsson S and Albertsson A-C, 'Techniques and mechanisms of polymer degradation' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 29–42, 1995.
- [22] Albertsson A-C, Anderson S O and Karlsson S, 'The mechanism of biodegradation of polyethylene', *Polym Deg Stab* 18, 73–87, 1987.
- [23] Chiellini E, Corti A and Swift G, 'Biodegradation of thermally oxidized, fragmented low-density polyethylenes', *Polym Deg Stab* 81, 341–351, 2003.
- [24] Jakubowicz I, 'Evaluation of biodegradable polyethylene', *Polym Deg Stab* 80, 39–43, 2003.
- [25] Harlan G and Kmiec C, 'Ethylene-carbon monoxide copolymers' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 153–168, 1995.
- [26] Guillet J E, 'Plastics and the environment' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 216–246, 1995.
- [27] Bonhomme S, Cueur A, Delort A-M, Lemaire J, Sanceline M and Scott G,

- 'Environmental biodegradation of polyethylene', *Polym Deg Stab* 81, 441–452, 2003.
- [28] Scott G, 'Photo-biodegradable plastics' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 169–185, 1995.
- [29] Gilead D, 'Photodegradable plastics in agriculture' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 186–199, 1995.
- [30] Fabbri A, 'The role of degradable polymers in agricultural systems' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 200–215, 1995.
- [31] Scott G and Wiles D M, 'Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability', *Biomacromolecules* 2, 615–622, 2001.
- [32] Scott G and Wiles D M, 'Degradable hydrocarbon polymers in waste and litter control' in Scott G, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 449–479, 2002.
- [33] Raninger B, Steiner G, Wiles D M and Hare C W J, 'Tests on composting of degradable polyethylene in respect to the quality of the end-product compost' in Insam H, Klammer, S and Riddich N, *Microbiology of Composting*, Berlin, Springer-Verlag, 299–308, 2002.
- [34] Scott G, *Polymers and the Environment*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 19–37, 1999.
- [35] Billingham N C, Wiles D M, Cermak B E, Gho J G, Hare C W J and Tung J-F, 'Controlled-lifetime environmentally degradable plastics based on conventional polymers', *Addcon World, Basel 2000*, RAPRA Publishing, p. 6, 2000.
- [36] Gho J G, chairman and CEO, EPI Environmental Products Inc., Vancouver, BC, personal communication.
- [37] Tung J-F, Wiles D M, Cermak, B E, Gho J G and Hare C W J, 'Totally degradable polyolefin products', *Addcon World, Prague*, RAPRA Publishing, p. 17, 1999.
- [38] Pandey J K and Singh R P, 'UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers, LDPE and I-PP in composting and culture environments', *Biomacromolecules* 2, 880–885, 2001.

第 4 章 开环聚合合成脂肪聚酯的最新进展

R Jérôme and P Lecomte, University of Liège, Belgium

4.1 前言

在过去的几年中，生物降解和生物相容性脂肪聚酯得到越来越多的关注。本章 4.2 节重点介绍锡和铝的烷氧基化合物作为引发剂，引发内酯、交酯、糖酯等的开环聚合。聚交酯和聚己内酯的聚合过程已经实现了工业化生产，并且聚交酯以农业中的可再生资源为原则。由于毒性的金属残留物引起的脂肪聚酯的污染问题，因此很多应用中，特别是在生物医药应用中已引起了研究者相当的关注。为了解决这个问题，有机金属引发剂已经被脂肪酶和全有机体系成功取代。本章 4.3 节阐述开环聚合在双螺杆技术中的应用，其优点包括不使用机溶剂以及能够用连续法生产工艺取代传统批次生产工艺。但是开环聚合面临的问题就是要在挤出机中停留非常短的时间内就要几乎全部完成。本章 4.4 节介绍在超临界二氧化碳中的开环聚合，不管是酶还是金属烷氧基化合物作为引发剂，超临界二氧化碳在环境友好性方面都要比普通有机溶剂中的聚合要好得多。另外，在聚合物的纯化、发泡、颗粒化工艺和纳米复合材料制备中，都可以利用超临界二氧化碳。最后将会阐述脂肪聚酯的应用前景。

4.2 开环聚合合成脂肪聚酯

4.2.1 脂肪聚酯

图 4.1 所示为在过去的 40 年中得到广泛研究的生物降解和生物相容性脂肪聚酯，在这些产品当中，聚己内酯（PCL）和聚乳酸（PLA）已经工业化批量生产（Gross，

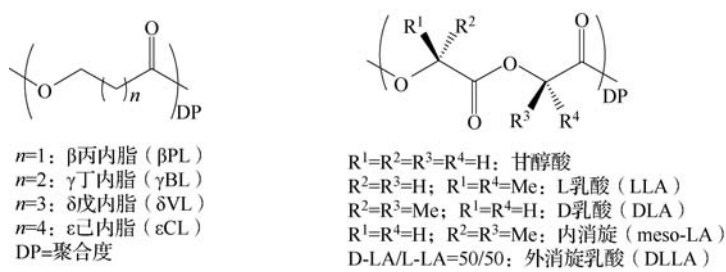


图 4.1 常见的脂肪聚酯

2002)。PCL 是一种半结晶性聚酯，并被 Daicel、Union Carbide 和 Solvay 公司分别以商标名 CelgreenTM、TONETM 和 CAPATM 实现工业化生产。PCL 的玻璃化转变温度为 -60°C ，熔融温度为 60°C ，具有较好的粘结性能，且与多种颜料、填料、高聚物（包括聚氯乙烯）具有很好的互溶性混合。

最近，PLA 由陶氏和 Cargill 的合资公司在北美建厂生产，年产 1.4 亿 t，其商品名是 NatureworksTM (Vink, 2003)。Boehringer、Galactic 和 Shimadu 也有小规模 PLA 生产。由于 PLA 含有手性碳原子，所以其性能在很大程度上依赖于其微观结构。通常，聚 D,L 乳酸 (PDLA) 为无定形聚合物，然而聚 L 乳酸 (PLLA) 和聚 D 乳酸 (PDLA) 为半结晶结构，像聚苯乙烯一样硬且脆。通过共聚来调节 D、L 和 D、L 的含量，可以控制 PLA 的性能 (Vert, 2000)。长期以来，PLA 在生物医用材料方面受到很大限制，主要原因是其高昂的价格，约 450 ~ 800 欧元/kg。如今，其价格已经降到 2 欧元/kg，极大程度上促进了该材料的应用，包括包装、纺织和农业等领域中的应用 (Bogaert 等, 2000)。

新的应用需要对脂肪聚酯的性能进行精确控制，包括降解速率、结晶度、生物粘附性、亲水性和力学性能等。要达到这些目的，目前已采用了多种方法，包括共聚、聚合物共混、加入添加剂和增塑剂或者化学修饰等。相关内容将在其他章节进行详细介绍。

4.2.2 逐步聚合合成脂肪聚酯

脂肪聚酯可由两种途径制备得到，即逐步聚合和开环聚合。逐步聚合主要基于羧基酸或二元醇、二元酸的缩合反应。但是逐步聚合具有很大的缺陷，任何官能团的当量偏差都会对聚合物的相对分子质量产生很大的影响，高温和较长的反应时间还会引起副反应的发生。而且，由于逐步聚合是一个平衡反应，要生成较大相对分子质量的聚合物和实现较高的转化率，通常要将反应过程中生成的水除去。日本的 Mitsui 公司生产出了商业名称为 LACEATM 的 PLA 高分子质量，该体系中乳酸的缩合反应是在特定催化剂的作用下进行的，生成的水被高沸点的溶剂共沸除去 (Enomoto 等, 1994) (图 4.2)。然而，有机溶剂的使用对环境的影响是不容忽视的问题。

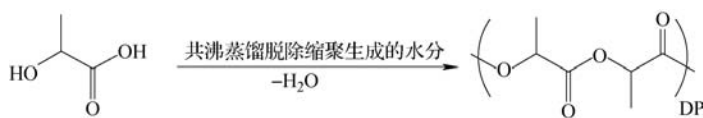


图 4.2 由乳酸单体通过逐步聚合成聚乳酸的 Mitsui 过程

4.2.3 开环聚合合成脂肪聚酯

前言

第二种途径即内酯、交酯和乙交酯的开环聚合 (图 4.3)。这类方法克服了逐步聚合中所存在的问题。由不同的环尺寸、官能团取代或无取代的内酯在温和的条件

下就可以很容易地合成高分子质量的聚合物 (Lou 等, 2003)。

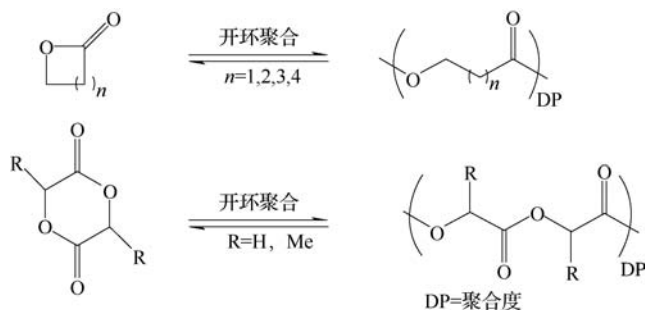


图 4.3 内酯、交酯和乙交酯的开环聚合

很多研究文献的内容中涉及阴离子、阳离子和配位引发剂的使用。通常, 离子型的引发剂具有较高的活性, 但是会引起分子间或分子内的酯交换反应, 生成低相对分子质量的产物, 进而使聚合物的相对分子质量分布变宽 (图 4.4)。

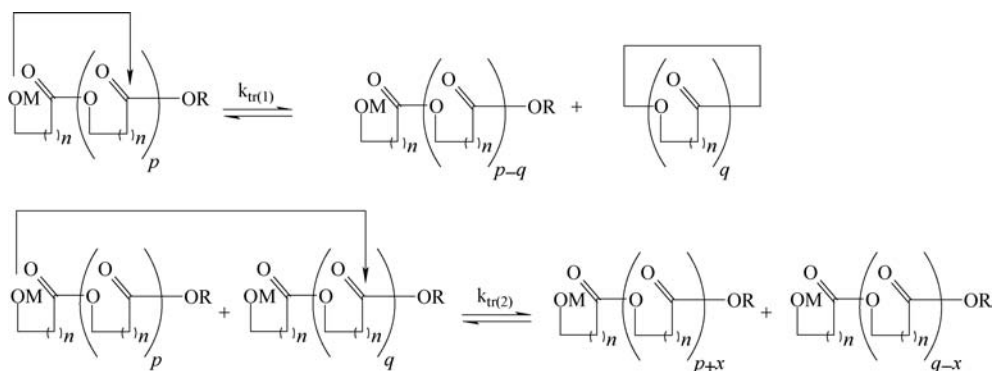


图 4.4 由阴离子引发剂引发的开环聚合过程中的分子内和分子间酯交换反应

最近有报道称, 含 d 轨道的金属的有机衍生物通常要比它们的离子型结构更有利于聚合的可控性, 如 Al、Sn、Y、Nd、Yb、Sm、La、Fe、Zn、Zr、Ca、Ti 和 Mg 等 (Lecomte 等, 2004)。在理想情况下, 单体内酯或交酯的开环聚合可以合成窄相对分子质量分布的聚酯, 其相对分子质量可由单体与引发剂的比例控制。通常公认的有两种聚合机理 (Lecomte, 2004)。第一种机理以有机金属化合物为催化剂, 单体通过其结构中的羰基与金属的络合而被激活 (图 4.5), 然后聚合反应被聚合介质中的亲核试剂引发, 如水和醇, 它们或以杂质的形式存在, 也可以是有目的地加入。另外一种机理是以有机金属为催化剂 (图 4.6), 通过插入-络合反应发生聚合, 金属烷氧基化合物是典型的引发剂, 它首先与单体上的羰基络合, 然后单体上的酰氧键断裂并插入金属-烷氧键中。此外, 文献中还报道了其他聚合机理, 本章就不再赘述。

长期以来, 开环聚合中最常用的有机金属引发剂为辛酸亚锡、烷氧基锡或烷氧

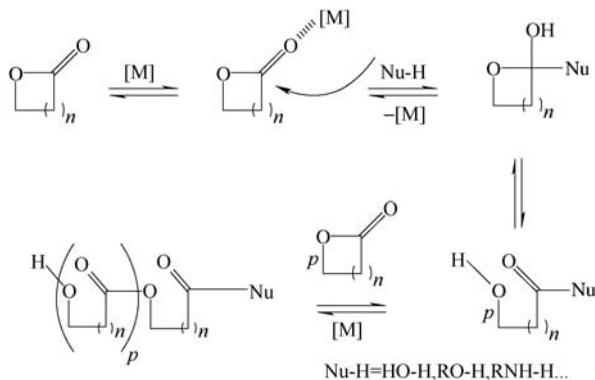


图 4.5 以亲核试剂 Nu-H 为引发剂，由有机金属 [M] 为催化剂的开环聚合过程

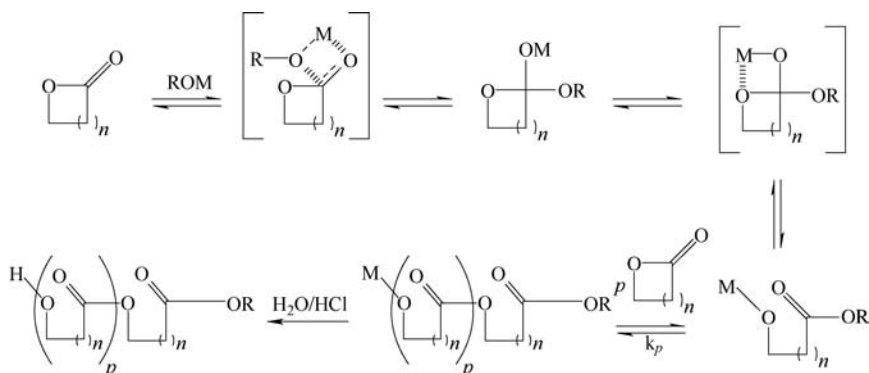


图 4.6 由烷氧基金属引发的以插入-络合机理进行的开环聚合过程

基铝。

烷氧基铝引发的开环聚合

烷氧基铝引发剂的成功应用主要是由于其高选择性。例如，在 THF 溶剂中、80℃ 下，LLA 的开环聚合速率要比其双分子间的酯交换反应高出 100 多倍 (Baran 等, 1997)，且聚合物相对分子质量具有很好的可控性。根据图 4.6 的插入-络合机理，聚合物具有确定的链端结构。实际上，聚酯的 α 端是一个酯键 $RO-C(=O)$ ，RO 是引发剂的烷氧基团。因为很多烷氧基铝是可以由三乙基铝和醇 ROH，所以聚合物的 α 端基结构就具有很大的可选择性，而且增长链水解之后产生的聚合物的 ω 端为羟基基团。其他亲核试剂也可以用来终止聚合物链，并产生相应的 ω 端结构。烷氧基铝引发开环聚合的可控性为脂肪聚酯聚合物工程的设计提供了一个平台，例如可以制备梳型、星型、接支和超支化的聚酯 (Mecerreyes 等, 1999)。烷氧基锡 (IV) 可以作为烷氧基铝的一个替代物，但是由其制备的聚合物的相对分子质量分布却比较高。

辛酸亚锡引发的开环聚合

在生物医用方面,由毒性的金属残留物污染的脂肪聚酯具有很大的缺陷,这是由于这些金属残留物很难被除去,这也是辛酸亚锡得到成功应用的关键。辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{OCO})(\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$)被美国联邦和药品管理局定为是一种食品添加剂,由其引发的聚合机理长期以来存在着争议(Kowalski等,2000)。然而Penczek和其同事最近报道,辛酸亚锡可以被转化为真正的引发剂烷氧基锡,这是通过辛酸亚锡和醇或其他质子性杂质反应而得到的(图4.7)。根据这种机理解释,可以通过控制加入聚合介质中的醇与单体的摩尔比来控制聚合物的相对分子质量。

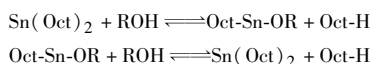


图4.7 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 与醇类化合物ROH原位反应形成烷氧基锡的过程

聚己内酯和聚乳酸的工业化生产

由于辛酸亚锡要比烷氧基铝更能够耐受杂质的影响,因此辛酸亚锡被广泛应用于工业化PCL和PLA的批次本体聚合。聚合物的工业化生产不仅要考虑到聚合过程,还要考虑到聚合所用单体的生产。单体 ϵ -CL由环己酮的Baeyer-Villiger氧化反应制得,而环己酮由环己烷的催化氧化反应制得(Renz等,1999; Rocca等,2003),环己烷又由苯的催化还原制备,苯的原料为不可再生的石油资源(图4.8)。

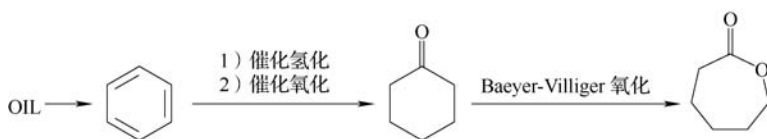


图4.8 己内酯单体 ϵ -CL的合成过程

PLA是Dow-Cargill公司以可再生的农业谷物资源作为原料加工而成的,合成路线如图4.9所示(Vink等,2003)。粉碎谷物后,淀粉被从粗产物中分离出来,并被加工成粗葡萄糖,再经与酒类似的发酵工艺制备得到乳酸。其他公司利用甜菜和小

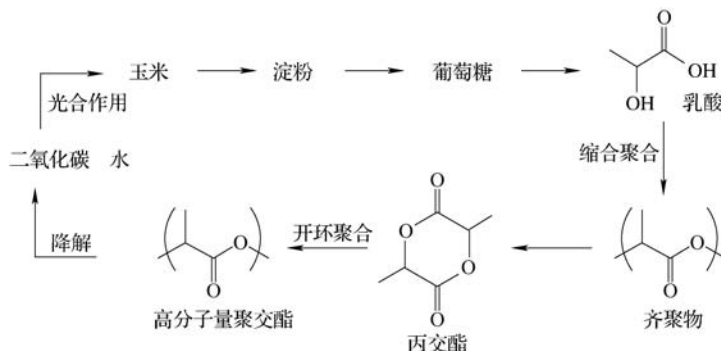


图4.9 根据Dow-Cargill工艺由玉米生产交酯的过程

麦也制得了乳酸单体。合成的乳酸通常是 L 和 D 异构体的外消旋混合物，由发酵法制备的乳酸中 L 异构体的含量达到 95.5%。乳酸可以通过两个步骤被转化为交酯，首先通过脱水反应生成齐聚物，再在高温、减压的条件下催化解聚，交酯的开环聚合在无溶剂的熔融状态下进行。值得注意的是，通过 LLA 和 DLA 或者 meso-LA 的共聚合进一步改善了 PLLA 较差的冲击强度。

如要评估完整的 Cargill 过程对环境的影响，还要考虑到谷物和单体的生产以及聚合过程中的能量消耗。Cargill 过程中的能量消耗达到 54MJ/kgPLA，同时产生 1.8kg 的二氧化碳-当量/kgPLA (Vink, 2003)，与生产同当量的石油基产品相比，陶氏 Cargill 过程要少消耗 20% ~ 50% 的矿物燃料。最后，聚交酯还可以降解为水和二氧化碳，而后者还是植物光合作用所需的化学物质。

酶催化的开环聚合

不含毒性金属残留物的脂肪聚酯在生物医药方面具有很重要的应用价值，因此非金属催化剂引发的内酯或交酯的开环聚合也得到了深入研究。其中，酶催化就是最典型的一种，例如可以由脂肪酶引发内酯进行开环聚合制备得到环境友好性的聚合物材料 (Gross 等, 2001; Kobayashi 等, 2001)。最早对脂肪酶引发 ϵ -CL 开环聚合的报道是在 1993 年 (Uyama 等, 1993; Knani 等, 1993)。尽管这种聚合的可控性不是很好，但是值得注意的是脂肪酶可以引发较大环尺寸的内酯进行聚合，克服了传统引发剂在这方面的不足。通常认为酶催化开环聚合为“活化单体”机理，如图 4.10 所示。其中，内酯-脂肪酶络合物的形成是决定聚合速率的关键步骤。内酯的反应活性并不是由其环张力决定的，而是由脂肪酶对内酯的识别容易程度所决定 (Duda 等, 2002) 的。而且，脂肪酶具有光学活性，因而可望进行立构选择性开环聚合，制备具有规整结构的脂肪聚酯 (Kobayashi 等, 2001)。

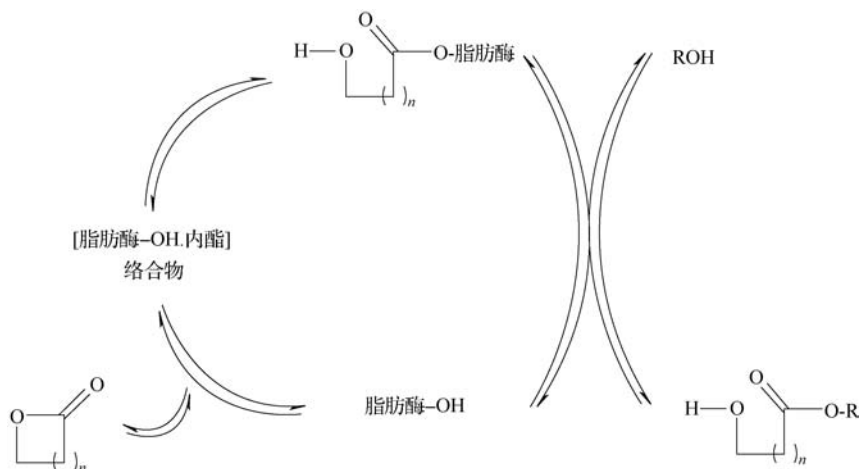


图 4.10 脂肪酶催化开环聚合的机理

有机化合物引发的开环聚合

不含金属残留物的聚酯也可以由全有机化合物引发剂引发制备。Shibasaki 等的研究表明, 在 $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 的存在下, 醇类化合物可以引发 $\epsilon\text{-CL}$ 和 $\delta\text{-vl}$ 进行开环聚合 (Shibasaki 等, 2000)。但是, 除了 PVL 的相对分子质量可以超过 50000 外, 其他聚合物的相对分子质量往往都小于 15000。

亲核性催化剂的应用具有广阔的前景。实际上, LA 的开环聚合可以由醇和亲核试剂如三元胺 (4-二甲氨基吡啶、4-吡咯烷基吡啶) 以及咪唑类杂环卡宾引发 (Nederberg 等, 2001), 并对聚合具有很好的可控性 (Connor 等, 2002)。与酶催化的开环聚合相似, 该聚合过程也可由“活化单体”的机理进行解释 (图 4.11)。

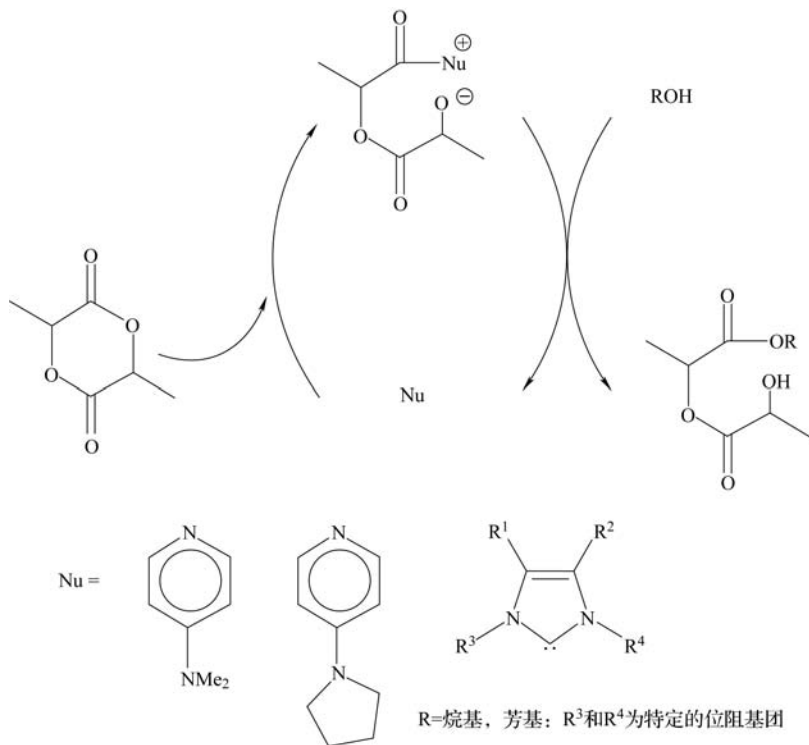


图 4.11 亲核试剂催化开环聚合的单体活化机理

4.3 反应型挤出工艺

反应型双螺杆挤出机替代传统的批量反应釜具有很重要的意义, 可以进行连续而又经济的生产 (Jacobsen 等, 1999)。而且在反应型挤出后脂肪聚酯可以进一步被挤出成膜、纤维、瓶等各种形状的器件。由反应型挤出工艺制备脂肪聚酯具有重要的工业价值, 已经有很多专利文献报道了反应型挤出机中脂肪聚酯的开环聚合

(Wautier, 1995; Narayan 等, 1998; Fritz 等, 1998)。

聚合反应动力必须足够强，以保证单体在反应型挤出机中短暂的停留时间内可以达到很高的转化率。由于较高的加工温度可能会引发不需要的酯交换反应，因此引发和增长链必须仔细筛选，以保证所制备的聚酯中不含残留单体，由此制备的聚合物具有很高的力学性能。基于这种观点，烷氧基铝（Wautier, 1995; Narayan, 1998）和烷氧基钛（Gimenez, 1998）可以用于己内酯在反应型挤出机中的聚合，并使反应时间少于 30min。根据 Wautier 等的研究，烷氧链上只含有一个碳原子的烷氧基铝具有很重要的应用价值。这是由于该化合物呈液体状态并且和己内酯具有互溶性，因而在聚合过程中就不必使用任何溶剂（Wautier 等, 1997）。

辛酸亚锡不适用于己内酯在反应型挤出机内的聚合，这是由于要达到较高的单体转化率这需要很长的时间（Reichert 等, 1989; Wautier, 1995）。尽管辛酸亚锡已经用于催化 LLA 单体在 180℃ 下的本体聚合，但是不必要的酯交换反应和降解反应将会在聚合过程和熔融过程中发生。Gerome 等的研究结果已经表明，在辛酸亚锡中加入等当量的三苯基磷可以大幅度地增强 LLA 本体聚合的速率（Degee 等, 1999）。表 4.1 中的实验数据清晰地表明，达到 90% 和 100% 转化率的聚合时间得到大幅度降低，而且具有较大相对分子质量和窄相对分子质量的分布，证明了该聚合反应具有很好的可控性。

表 4.1 180℃ 时 LLA 在玻璃容器中的本体开环聚合参数

[乳酸] ₀ / [n(Oct) ₂ . PPh ₃]	共 催 化 剂	t ₉₀ /min	t ₁₀₀ /min	M _n	M _w /M _n
5000	无	27	50	102000	2.0
5000	PPh ₃	20	45	153000	1.6
10000	无	48	150	128000	1.8
10000	PPh ₃	36	120	259000	1.5

这种较快的动力学过程可以解释为是由路易斯酸的配位作用引起，它使烷氧金属键产生了极化，进而使单体更容易插入。但是过量的三苯基磷不利于聚合（图 4.12），相反，将会和铝形成配合物，抑制反应动力学。

Gerome 等对含有锡催化剂残留物的 PLLA 的热稳定性进行了热重分析，表 4.2 的结果表明，当单体与催化剂的摩尔比例高于 5000 时，三苯基磷的加入降低了聚合物的降解速率。

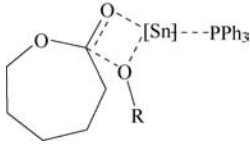


图 4.12 PPh₃ 与 Sn(Oct)₂ 的络合

表 4.2 PPh₃ 对由 Sn(Oct)₂ 引发本体聚合得到的 PLLA 的热稳定的影响

[单体] ₀ / [催化剂] ₀	降解速率/% min ⁻¹ × 10 ³	
	Sn(Oct) ₂	Sn(Oct) ₂ . PPh ₃
1000	260	1100
50000	160	200
10000	135	50

因此,将等当量的三苯基磷加入辛酸亚锡,在提高聚合速率的同时,也抑制了不利的酯交换反应,进而平衡了链增长反应和副反应,最终使足够快的聚合反应可以在挤出机中进行。

由辛酸亚锡-三苯基磷为催化剂,LLA 的本体开环聚合可以在传统的双螺杆挤出机中进行较大规模的生产 (Jacobsen 等, 2000), 如图 4.13 所示。在聚合前,将 LLA 和 5% 的 Ultrinox 进行混合可以提高 PLLA 的稳定性。表 4.3 比较了 180℃ 下 LLA 在玻璃瓶和双螺杆挤出机中的聚合产物 (Jacobsen 等, 2000)。

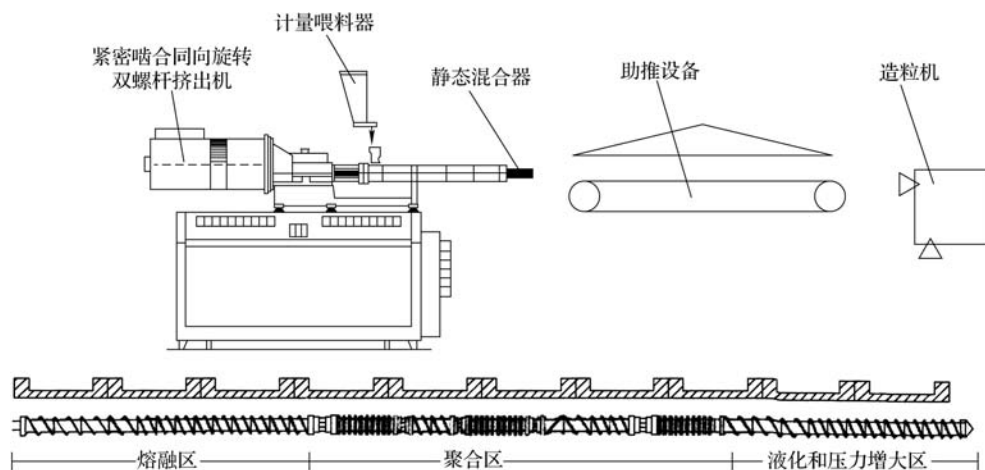


图 4.13 由 $\text{Sn}(\text{Oct})_2\text{PPh}_3$ 催化 LA 单体的双螺喂挤出开环聚合过程

表 4.3 单体 LA 在玻璃容器和挤出机中的开环聚合数据对比

工艺过程	M_n	M_w/M_n	转化率 (%)	时间/min
玻璃安瓿瓶中	246.0	1.9	98.5	40
反应型挤出机中	91.1	1.8	99.0	7

尽管由于聚合条件的不同使得二者的比较不尽合理,反应型挤出聚合具有很高的反应速率,但是在单体完全转化时聚合物的相对分子质量较低。尽管如此,100000 的相对分子质量还可以满足多数情况下的应用需求,较低的相对分子质量可以解释为是由于在向挤出机加料的过程中引入的少量湿气所致。Jacobsen 等对实验过程中的系列参数进行了优化,包括反应料的流动速率、挤出速率和挤出头的压力等。利用该工艺还可以制备两嵌段或三嵌段的聚合物,引发剂体系为辛酸亚锡 (Stevens 等, 1996) 或辛酸亚锡-三苯基磷复合体系 (Jacobsen 等, 2000b), 以及 α -或 α 、 ω -羟基聚合物 [如 PCL 和聚乙二酸 (PEG)]。可以想象,将会有更多结构的共聚酯可以在有机溶剂中利用反应型挤出机中制备得到。

在另外一种加工过程中,在非反应性聚合物如聚丙烯和聚乙烯的存在下,内酯和交酯也可以进行聚合, Gimenez 等制备了 PCL 和聚烯烃的混合物 (Gimenez, 1999)。然

而,该方法还有待进一步优化,反应型共混将是原位制备增容剂的一种可行方法。

4.4 超临界二氧化碳介质中的内酯和交酯的开环聚合以及脂肪聚酯的加工

在脂肪聚酯的大分子工程方面,由于工业化给环境带来的问题,超临界二氧化碳取代传统有机溶剂也引起了极大的重视。例如,超临界二氧化碳中的有机合成(Oakes, 2001)和聚合(Wells等, 2001)受到了越来越多的关注。二氧化碳具有环境友好性、不可燃性、无毒性 and 廉价等特点,并且很容易在其临界状态下得到($T_c = 31^\circ\text{C}$; $P_c = 7.38\text{MPa}$)。

超临界流体具有特殊的溶剂性能,如类似于气体的高扩散性和低粘度,同时具有和液体相近的密度。而且,其密度和溶剂性能可以通过改变其温度和压力进行调节。超临界二氧化碳是萃取杂质非常有效的一种溶剂,且制备的材料具有很高的纯度。上述所有这些优点都可以解释工业上对超临界二氧化碳技术的依赖性,例如咖啡因的提取、聚合物的氟化以及氢化过程(Beckman, 2004)。

但是很多聚合物,包括脂肪聚酯在二氧化碳中的低溶解度却是一个很大的缺陷。由于这种原因,在超临界二氧化碳中进行的聚合通常为沉淀聚合,且效果也不理想。也正因为如此,可以利用该溶剂的低溶解性,在制备纳米材料或微粒时用做溶剂,也可在发泡过程中用做吹塑剂。在超临界二氧化碳中对聚合物进行塑化,有利于在加工过程的同时为客体分子的嵌入提供温和的环境。在过去的几年里,有关内酯或交酯在超临界二氧化碳中的开环聚合以及在该介质中脂肪聚酯的加工工艺得到了广泛而深入的研究。

4.4.1 内酯或交酯在超临界二氧化碳中的开环聚合

在4.2节,已经介绍了超临界二氧化碳中由有机金属盐或酶引发的开环聚合反应。在2001年,Kobayashi等研究了在超临界二氧化碳中用Candida Antarctica脂肪酶和醇或十二醇引发体引发 ϵ -CL进行的开环聚合。高的分子质量单分散性(>3)和低的相对分子质量(>1000)证明了该反应可控性较差。最近,Howdle等将Candida Antarctica固载在大孔珠粒(Novozym435)上面,成功地在二氧化碳介质中制备了高相对分子质量(高达35000)和低分子质量分散性(1.5和2.0)的PCL(Loeker等, 2004),且由该方法制备的PCL与在甲苯溶剂中相同条件下所制备的PCL相当(Kumar等, 2000)。将高压釜放气之后就可以很容易的得到聚合物,并且用二氧化碳可以将杂质除去。纯化前后样品的GPC和NMR谱图表明,二氧化碳可以有效地萃取残留的单体和相对分子质量低于1500的齐聚物。

为了方便在聚合后分离酶和聚酯,Loeker等将固载酶珠粒放在高压釜底部的铁丝网上(Loeker等, 2004),分离PCL之后,将滤网转移到另一个60mL的高压釜中并粘附在旋转刀片的轴上。然后对高压釜在 35°C 下施以4000psi的压力,并使旋转轴

以 4500r/min 的转速旋转，由此可以有效地除去滤网上残留的聚酯并重复使用固载酶。然而，第二轮聚合之后的产率有所降低，这是由于清洗过程致使部分酶有所损失。但这种现象在第三轮及以后的聚合、清洗过程中并不存在，并且酶的活性在随后的循环中基本上保持常数。

很明显，足够多的脂肪酶也会使聚酯降解为齐聚物和单体。Kobayashi 和其同事的研究结果表明，*Candida Antarctica* 脂肪酶可以将 PCL 降解为环状和线性齐聚物的混合物，且这些混合物还可以进一步进行聚合 (Takamoto and Kobayashi, 2001)，然而往往需要加入少量的 PCL 溶剂（例如丙酮）使其降解为相对分子质量小于 500 的齐聚物。Kondo 和其同事则比较了不在丙酮而是在水存在下的降解现象 (Kondo 等, 2002)。而且，在少量水和脂肪酶的存在下，环状己内酯二聚体可以在高压下以很高的产率选择性地合成，这种二聚体在不含水的超临界二氧化碳中还可以继续用同样的酶催化聚合。

考虑到时间因素，烷氧基金属化合物对较低链长或中等链长的内酯或交酯的开环聚合，要比酶的可控性好很多，在二氧化碳介质中引发剂具有很高的活性，对分子量也能进行很好的控制。Hile 和 Pishko 研究了由辛酸亚锡调控的交酯和甘醇酸的共聚合反应 (Hile 等, 2001)，但聚合物的相对分子质量很低，同时也没有涉及聚合机理和共聚合的可控性讨论。Stassin 等的研究表明，烷氧基锡化合物在二氧化碳中是 PCL 开环聚合非常有效的一个引发剂 (Stassin 等, 2001)，该研究中使用到的反应器如图 4.14 所示。通过 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物的端基分析表明，开环聚合是以配位-插入机理进行的。试验中聚合物的相对分子质量随着单体转化率有规律地增加，若假定

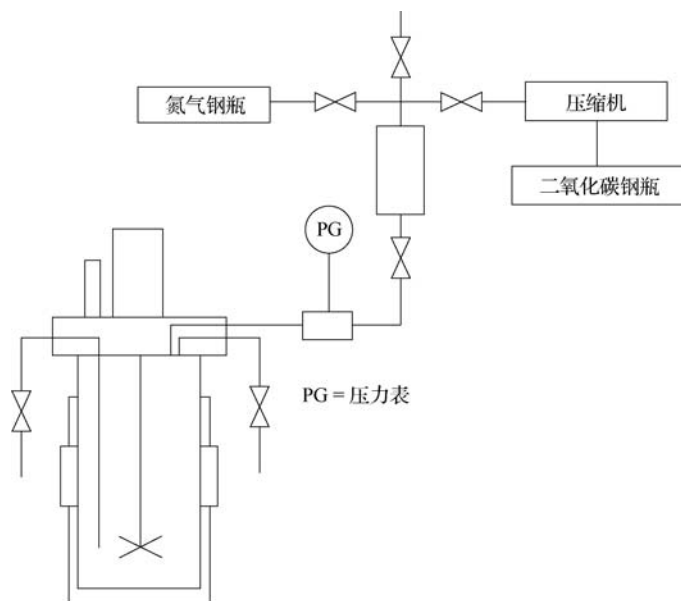


图 4.14 在超临界二氧化碳中由二丁基锡二甲氧化合物引发己内酯开环聚合的反应装置示意图

烷氧基化合物的两个烷氧基都具有活性，则聚合物的相对分子质量还可以通过单体与引发剂的摩尔比进行调节，最大可达 20000g/mol (图 4.15)。

为了便于比较，将己内酯开环聚合的表观速率常数在不同的溶剂中进行测试，在甲苯中为 $K_{app} = 56 \times 10^{-3}/\text{min}$ ，本体中为 $K_{app} = 130 \times 10^{-3}/\text{min}$ ，CFC-113 中为 $K_{app} = 15 \times 10^{-3}/\text{min}$ ，超临界二氧化碳中为 $K_{app} = 3.95 \times 10^{-3}/\text{min}$ ，因此在 40℃ 时甲苯中的聚合要比在二氧化碳中快约 14 倍，而在本体中要快 33 倍。这种较慢的反应速率常数与其增长和休眠之间的平衡常数一致。如图 4.16 所示，二氧化碳插入 Sn-O 键后形成了羰基锡化合物，该反应为可逆反应。该机理已经由光谱表征和活化能参数所证实 (Stassin 等, 2003)。根据 Bergeot 等的研究结果， $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OiPr})_3$ 、 $\text{La}(\text{OiPr})_3$ 也会因参与可逆的羰基化反应而失去活性，并且引发剂的离子化程度越高，二氧化碳反应的活性也越高 (Bergeot 等, 2004)。由于由烷氧基化合物引发的开环聚合在超临界

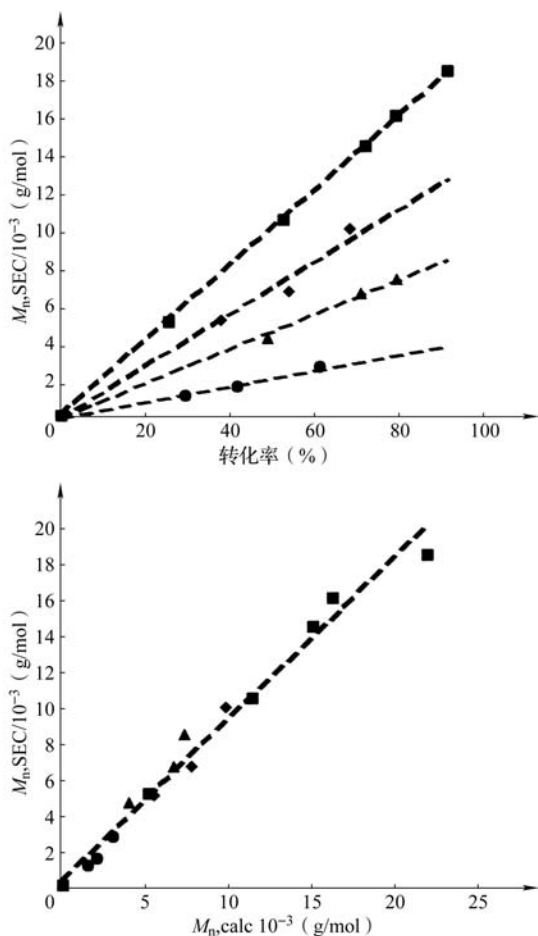


图 4.15 由 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ 引发己内酯在超临界二氧化碳中开环聚合过程中相对分子质量 $M_n(\text{SEC})$

与单体转化率和理论 M_n 值之间的关系

(注: $[\varepsilon\text{-CL}] = 1.39$, $[\varepsilon\text{-CL}]_0/[\text{Sn}]_0 = 364$ (■), 254 (◆), 167 (▲), 88 (●))

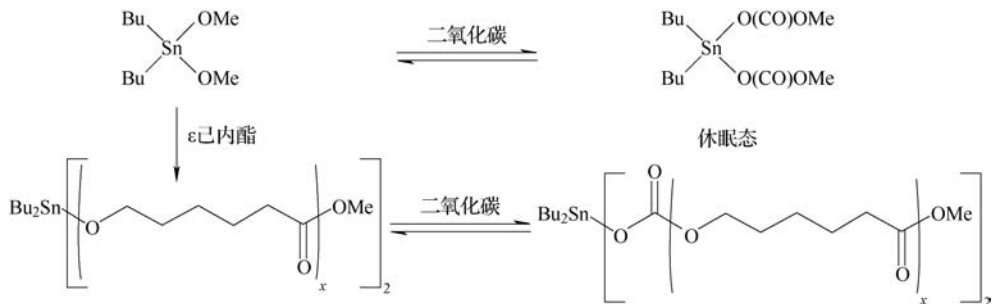


图 4.16 烷氧基锡与二氧化碳之间的可逆羰基化反应

二氧化碳中的反应温度为 100℃，难免要发生一些酯交换反应，这将影响到对聚合物链相对分子质量的可控性，最终产生宽相对分子质量分布的聚合物 (>1.5)。

考虑到生物医药领域特殊的应用需求，往往需要很高纯度的脂肪聚酯聚合物。因此，使用超临界二氧化碳就可以非常有效地提取聚合物中残留的单体和引发剂。

图 4.17 给出了用超临界二氧化碳将 15% 质量分数的己内酯单体由 PCL 中提取出来的一级动力学曲线 (Lecomte 等, 2004)。根据提取速率常数, 在约 110min 后 95% 的单体已经被除去, 要达到 99% 的提取效果就需约 175min。但是, 当开环聚合由二丁基二甲氧基锡引发时, PCL 络合的烷氧基锡首先要被游离成为可以溶解在超临界二氧化碳中的化合物, 所以要从 PCL 中提取出锡存在很大的困难。一个可行的办法就是使 PCL-烷氧基锡化合物和醋酸反应, 释放出可溶于二氧化碳的二丁基二醋酸锡 (Lecomte 等, 2004)。其提取过程的动力学曲线近似成线性, 根据直线的斜率可以求出提取速率常数 (图 4.18)。

用一氯二氟甲烷 (氟利昂 22, HCFC-22) 取代超临界二氧化碳, 可以避免聚合过程中的 PCL 在超临界二氧化碳中发生沉淀现象, HCFC-22 的半衰期要比 CFC 短, 前者对空气中的氧消耗程度较低, 进而对空气的破坏程度也较低。根据聚酯上的酯键基团和 HCFC-22 之间的氢键作用, 可以计算得出脂肪聚酯 PLA、PDLA、Poly (DLLA-co-glycolide) 等在 HCFC-22 中要比在二氧化碳中具有更高的溶解度。Lee 等 (2000) 观察到了聚合物在 HCFC-22

中的 LCST 行为, Pack 等 (2003b) 在十二烷基醇存在和不存在的条件下分别用辛酸亚锡引发均相的开环共聚合, 其溶剂为超临界 HCFC-22。

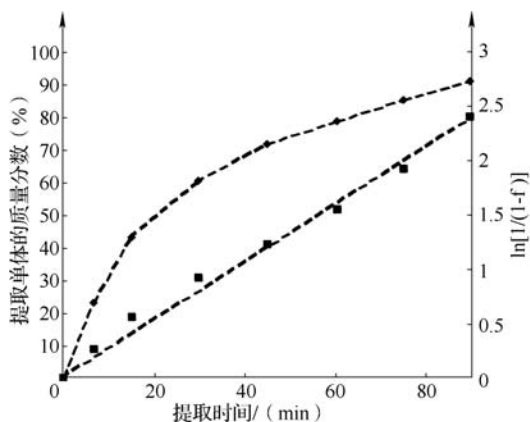


图 4.17 将 15% 含量的 ϵ CL 由 PCL 中超临界二氧化碳萃取的动力学曲线
(注: $f = [\epsilon\text{-CL}]_{\text{extraction}} / [\epsilon\text{-CL}]_0$)

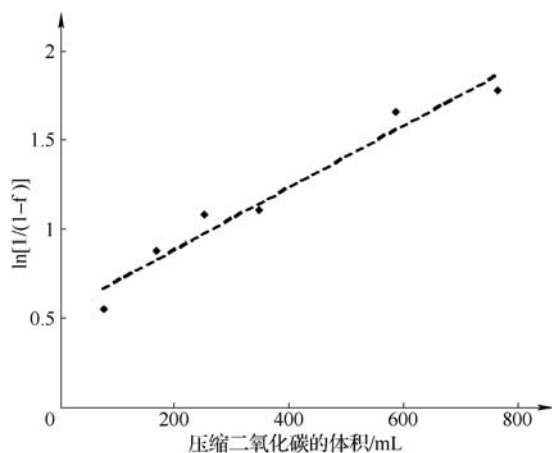


图 4.18 用超临界二氧化碳将二甲氧基二丁基锡引发开环聚合后锡残留物萃取的动力学曲线
(注: $f = [\text{Sn}]_{\text{extraction}} / [\text{Sn}]_0$)

4.4.2 超临界二氧化碳中脂肪聚酯的加工工艺

超临界二氧化碳在脂肪聚酯的合成和加工过程中都具有其独特的优势。例如，在高压釜中合成的聚酯可以原位被客体分子包裹，形成微粒及多孔材料。

微粒的制备

微粒可以由下面简单的方法制备得到，即将聚合物的二氯甲烷溶液通过喷嘴压入含超临界二氧化碳的容器中（Reverchon 等，2000），该过程被称为“超临界抗溶剂沉析技术（SAS）”。实验条件对粒子尺寸的大小（ $1 \sim 4\mu\text{m}$ ）影响较小。另外一个改进的制备过程即 SAS-EM 技术，可以制备具有可控尺寸（ $30 \sim 50\text{nm}$ ）的纳米微粒（Chattopadhyay 等，2002）。为了在制备过程中避免有机溶剂的使用，Pack 等将在超临界 HCFC-22 中制备的 PLLA 溶液直接通过喷嘴压入反应器中（Pack 等，2003a）。

尽管如此，由上述方法制备的聚酯微粒主要以二氧化碳中的开环聚合得到的聚酯为原料，且该体系中须由含具有空间稳定性的亲二氧化碳链段及具有锚作用的疏二氧化碳 PCL 链段的嵌段或接支结构聚合物的存在。由于多数聚合物在超临界二氧化碳中的溶解性较差，亲二氧化碳链段的选择非常有限，通常只局限于含硅和含氟的聚合物。例如，Hile 等（2001）将聚（丙烯酸-1, 1-二氢全氟新酯）用做分散剂。Bratton 等（2003）也研究了嵌段聚合物 Poly(ϵ -CL-b-FPF-b- ϵ -CL)，其中 FPE 代表全氟醚（Iecomte 和 Jerome，2004）。在聚（己内酯-b-丙烯酸四氢全氟癸酯）嵌段聚合物的存在下，Jerome 等也在超临界二氧化碳中进行了己内酯的开环聚合。相应地，利用聚己内酯(5K)-b-聚丙烯酸四氢全氟癸酯(24K)嵌段聚合物，在下述条件下制备了微球（图 4.19）：10% 体积分数的 ϵ -CL， $M_{n,th} = 20\text{K}$ ；5% 质

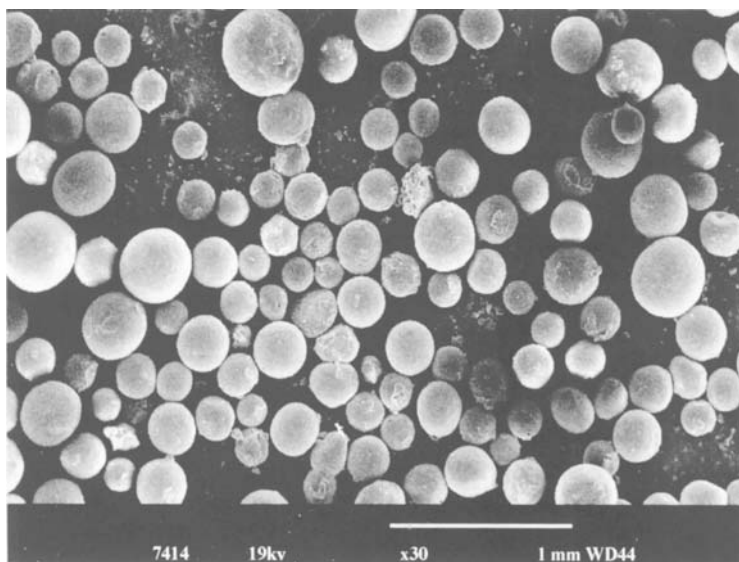


图 4.19 通过 ϵ CL 在超临界二氧化碳中的分散开环聚合制备得到的微球

量分数的表面活性剂, 40℃, 300bar (30MPa), 400r/min, 15h。Bratton 则报道了非氟表面活性剂的使用, 如用聚环氧丙烷-b-聚乙二醇-b-聚环氧丙烷制备了聚甘醇酸微粒 (10um < 粒径 < 100um), 其中聚环氧乙烷是亲二氧化碳的链段 (Bratton 等, 2004)。

在超临界二氧化碳中制备的脂肪聚酯微粒在药物包裹和释放方面具有潜在的应用价值, 对蛋白质的包裹就是一个例子 (Mishima 等, 2000)。研究者还通过 SAS 过程对磁性物质进行包裹, 制备了磁响应微粒 (Chattopadhyay 等, 2002)。

脂肪聚酯-粘土纳米复合物的制备

将片状纳米粘土分散进入脂肪聚酯具有重要的意义, 通过该方法可以有效地提高聚酯的性能, 如热稳定性、机械张力、对气体和湿气的透过性以及阻燃性能 (即使粘土的质量分数为 3% ~ 5%) (Ray 等, 2003) 等, 其含量远远低于聚合物复合材料中通常的填料组分 (高于 20%)。PCL/粘土纳米复合材料的研究具有特殊的意义, 不仅因为聚己内酯具有生物相容性和降解性, 而且聚己内酯与很多聚合物 (包括 PVC) 都具有很好的互溶性。

第一个制备聚己内酯/粘土纳米复合材料的方法是将熔融的聚己内酯和粘土 (如蒙脱土或季铵盐改性的蒙脱土) 进行共混, 该纳米复合材料还可以由原位插入的聚合方法制备 (Lepoittevin 等, 2002a; Pantoustier 等, 2001, 2002)。由辛酸亚锡和二甲氧基二丁锡引发的己内酯的本体聚合可以在改性 (含氮离子的二甲基-2-乙基己基、甲基双 (2-羟基乙基)) 或者未改性的蒙脱土存在的条件下进行, 填料的质量分数为 1% ~ 10%。在共混天然蒙脱土的情况下, 其插层结构不同于由含羟基阳离子改性的蒙脱土表面的片状结构, 在这种情况下聚己内酯链从蒙脱土表面的羟基开始生长, 并接枝在粘土上。接枝聚己内酯的相对分子质量可以由单体和分散粘土的比例进行控制, 但是侧链接枝 PCL 的相对分子质量的分散性却较高。粘土表面的羟基和三乙基铝反应生成的烷氧基铝引发己内酯 (Lepoittevin 等, 2002c) 和 L-乳酸 (Paul 等, 2003) 的聚合则可以得到低分子量分布侧链接枝的聚合物。

该插层过程可以用于制备高粘土含量的聚己内酯纳米复合材料 (通常为 25% 或者更高)。然而, 转化率必须控制在体系可加工的范围之内, 体系中才能进行插层, 未转化的单体必须在真空中除去 (Lepoittevin 等, 2003)。这些纳米复合材料还可以被再次分散在聚己内酯或与其互溶的聚合物中, 特别是 PVC 中 (Lepoittevin 等, 2003)。

研究已经证明, 超临界二氧化碳是一种对于玻璃粘土片层非常有效的溶剂, 特别是在原位聚合过程中 (Jerome 等, 2001)。Jerome 等分别在氮离子化二甲基-2-乙基己基或者甲基双 (2-羟基乙基) 改性的蒙脱土的存在下, 用二甲氧基二丁锡在超临界二氧化碳中引发己内酯进行开环聚合 (Lecomte 等, 2004)。所得到的纳米复合材料为粉末状, 远远好于传统的本体聚合后具有较高粘度的复合材料。结合其他方面的优势, 即超临界二氧化碳在纳米粘土中的扩散性、聚己内酯在超临

界二氧化碳中的可塑性以及较低的粘度，质量分数高达 50% 的粘土也很容易被嵌入复合材料中。

发泡材料的制备

与传统的加工工艺相比较，超临界二氧化碳是一种非常具有吸引力的制备微孔泡沫聚合物材料的发泡剂，而传统的工艺往往需要使用大量的有机溶剂或有毒性的发泡试剂（Wells 等 2001）。因此，利用超临界二氧化碳制成的具有规整孔洞的生物相容性聚合物材料可以用于骨头和神经的重组。聚合物泡沫材料的制备有两个重要的工艺过程。首先，将片状脂肪聚酯用超临界二氧化碳充分浸润，然后加热，使温度高于其玻璃化转变温度。由该技术制备的泡沫材料的平均孔径尺寸约 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ （Goel 等，1994），但该工艺的不足之处主要是局限于应用对温度完全不敏感的聚合物。另一种较为温和的办法就是在超临界二氧化碳中与较高的压力下将聚合物浸润，然后施以快速的挤压作用。通常，压力的骤降会引起玻璃化转变温度的升高，压力突然下降引起的超饱和也将促使晶核的形成，且晶核将继续生长直至聚合物转变到玻璃化状态。

泡沫的微观形貌很大程度上依赖于加工条件，例如压力和温度（Sparacio 等，1997），以及压力下降的幅度和速度（Goel，1994；Mooney 等，1996）。较低的压力下降速率倾向于生成 $50 \sim 100 \text{nm}$ 的微孔，然而较高的压力下降速率将会生成 $500 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 的大孔。而且，超临界环境下脂肪聚酯的塑化也是降低聚合物粘度和有效络合不溶性客体分子（如生物活性化合物）的一条途径。例如，在骨再生方面，Howdle 等制备了分别含 40% 质量分数不溶于二氧化碳的钙磷灰石和 10% 质量分数核糖核酸酶 A 的多孔聚乳酸/聚甘醇酸共聚物和聚乳酸（Howdle 等，2001）。很明显，在这些条件下酶的催化活性仍能保持得很好。

超临界二氧化碳技术的应用前景

可以想象，越来越多的生物医用脂肪聚酯都将涉及超临界二氧化碳技术，很多应用在非生物降解聚合物方面的技术尚未应用到脂肪聚酯的研究中。例如，聚合物在超临界流体中的溶胀将会非常有利于很多化学反应的转化过程，而这些脂肪聚酯的化学转变将非常有望开辟更为广泛的应用领域，特别是在生物医用材料方面的潜在应用。

4.5 脂肪聚酯的前景展望

鉴于越来越大的环境压力，到下个世纪，绿色的生物降解脂肪聚酯将会得到更多的关注，由可再生资源进行工业化生产脂肪聚酯将在很大程度上降低人们对石油化工产品的依赖。其中，从农业可再生资源得到的 PLA 将占据重要的市场份额。尽管 PCL 来源于石油资源，但是它在很多应用领域里仍将具有强大的生命力，主要原因是其独特的性能。如果市场占有率得到大幅提升，也将在很大程度上降低脂肪聚酯产品的价格。在 Cargill 公司的努力下，过去的几年中已经取得了可喜的成绩，聚

交酯已经不仅仅局限于应用在生物医药领域,目前的目标主要集中于降低产品的价格。因此,反应型连续生产工艺在未来将具有广泛的应用,也正如通常的市场规律,日益增加的市场需求将会降低 PLA 的价格。

为了降低对环境的影响,工业化生产过程也需要进行优化。Cargill 公司在 5~8 年内的目标就是将矿物燃料的使用由 54MJ/kgPLA 降低到约 7MJ/kgPLA;对于温室气体,目标是降低到 3.5 二氧化碳当量/kgPLA (Vink 等, 2003)。这些数据的计算考虑到了谷物的农业生产、单体的制备和聚合过程等。Cargill 公司还考虑到充分应用谷物的残留物,如茎、稻草、米糠和叶子等,但涉及到两个分离过程。富含木质素的部分将被用于制备绳索和能源,而纤维素或半纤维素将被转化为发酵糖。交酯制备和聚合过程的能效也需要进一步优化,电能也有望被风能取代。这些改进都有望降低燃料和原材料的消耗,降低废气、废水和固体垃圾的排放量。

为了克服在烷氧基锡或烷氧基铝存在下制备的脂肪聚酯的金属污染性缺陷,超临界二氧化碳是一种非常有应用前景的制备生物应用脂肪聚酯的聚合介质,因为二氧化碳可以在很大程度上将金属残留物萃取出来。另外一种途径是使用不含金属的催化剂。尽管脂肪酶作为一种环境友好性的催化剂并取得了一些进展,但是酶催化剂的效率较低且对开环聚合的可控性较差。因而,开发新的能够取代烷氧基锡或铝的全有机催化体系将是未来的一个研究重点。

在很多应用领域,PLA 和 PCL 的性能还无法令人满意,例如 PLLA 的脆性严格限制了其在很多方面的应用。另外一个例子就是 PCL 较低的熔点(60℃),限制了其在温暖地带用做包装材料。很明显,降低生产成本和提高材料在多方面的应用性能将是未来的研究重点。

4.6 参考文献

鉴于日益增加的关于内酯、交酯及相关的开环聚合的文献报道,需要不断对这方面的知识予以更新。作者对相关文献进行了综述,并在本部分中引用了多篇相关文献。在过去的几年中,很多研究机构都在这方面进行了成功的研究,我们在这里只是对他们的研究进展进行跟踪报道,在网络上也有很多关于 PLA 和 PCL 的生产、销售公司以及相关的材料(www.cargilldow.com, www.dow.com/toner, www.solvaycaprolactones.com)。

- [1] Baran J, Duda A, Kowalski A, Szymanski R, Penczek S (1997), 'Quantitative Comparison of selectivities in the polymerization of cyclic esters', *Macromol. Symp.*, 123, 93–101.
- [2] Beckman E J (2004), 'Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing', *J. of Supercritical Fluids*, 28, 121–191.
- [3] Bergeot V, Tassaing Th, Besnard, M, Cansell F, Mingotaud A-F (2004), 'Anionic ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide: parameters influencing the reactivity', *J. of Supercritical Fluids*, 28, 249–261.

-
- [4] Bogaert J C , Coszach Ph (2000), 'Poly(lactic acids): A potential solution to plastic waste dilemma', *Macromol. Symp.* 153, 287–303.
 - [5] Bratton D, Brown M, Howdle S M (2003), 'Suspension polymerisation of L-lactide in supercritical carbon dioxide in the presence of a triblock copolymer stabilizer', *Macromolecules*, 36, 5908–5911.
 - [6] Bratton D, Brown M, Howdle S M (2004), 'Synthesis of poly(glycolide) in supercritical carbon dioxide in the presence of a hydrocarbon stabilizer', *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 808–809.
 - [7] Chattopadhyay P, Gupta R B (2002), 'Supercritical CO₂ based production of magnetically responsive micro- and nanoparticles for drug targeting', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6049–6058.
 - [8] Connor E F, Nyce G W, Myers M, Möck A, Hedrick J L (2002), 'First example of N-heterocyclic carbenes as catalysts for living polymerisation organocatalytic ring-opening polymerisation of cyclic esters', *J. Am. Chem. Soc.* 124, 914–915.
 - [9] Degée Ph, Dubois Ph, Jacobsen S, Fritz, H-G, Jérôme R (1999), 'Beneficial effect of triphenylphosphine on the bulk polymerization of L,L-lactide promoted by 2-ethylhexanoic acid tin (II) salt', *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 37, 2413–2420.
 - [10] Duda A, Kowalski A, Penczek S, Uyama H, Kobayashi S (2002), 'Kinetics of the ring-opening polymerisation of 6-, 7-, 9-, 12-, 13-, 16-, and 17-membered lactones. Comparison of chemical and enzymatic polymerisations', *Macromolecules*, 35, 4266–4270.
 - [11] Enomoto K, Ajioka M, Yamaguchi A (1994), 'Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof', *Patent US* 5310865.
 - [12] Fritz H G, Jacobsen S, Jérôme R, Degée Ph, Dubois Ph, (1998), 'Aliphatischer polyester und/oder dopolyester und verfahren zu seiner herstellung', *Patent DE* 19628472.
 - [13] Gimenez J (1999), 'Polymerization de l'ε-caprolactone en extrudeuse: études cinétiques et rhéologiques en vue du contrôle du procédé', Thesis (PhD), University Claude Bernard-Lyon I.
 - [14] Goel S K, Beckman E J (1994), 'Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: Effect of pressure and temperature on nucleation', *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1137–1147.
 - [15] Gross R A, Kumar A, Kalra B (2001), 'Polymer synthesis by *in vitro* enzyme catalysis', *Chem. Rev.*, 101, 2097–2124.
 - [16] Gross R A (2002), 'Biodegradable Polymers for the environment', *Science*, 297, 803–807.
 - [17] Hile D, Pishko M V (2001), 'Emulsion copolymerisation of D,L-lactide and glycolide in supercritical carbon dioxide', *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 39, 562–570.
 - [18] Howdle S M, Watson M S, Whitaker M J, Popov V K, Davies M C, Mandel, F S, Wang J D, Shakeshell K M (2001), 'Supercritical fluid mixing: preparation of thermally sensitive polymer composites containing bioactive materials', *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 109–110.
 - [19] Jacobsen S, Degée Ph, Fritz H G, Dubois Ph, Jérôme R (1999), 'Polylactide (PLA) – A new way or production', *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1311–1319.
 - [20] Jacobsen S, Fritz, H-G, Degée Ph, Dubois Ph, Jérôme R (2000a), 'Single-step reactive extrusion of PLLA in a corotating twin-screw extruder promoted by 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt and triphenylphosphine', *Polymer*, 41, 3395–3403.
 - [21] Jacobsen S, Fritz, H-G, Degée Ph, Dubois Ph, Jérôme R (2000b), 'New developments on the ring opening polymerisation of polylactide', *Industrial Crops and Products*, 11, 265–275.
 - [22] Jérôme R, Calberg C, Stassin F, Halleux O, Dubois Ph, Pantoustier N, Alexandre M,

- Lepoittevin B (2001), 'Nanocomposite polyester preparation method', *Eur. Pat.* EP 1247 829 A1.
- [23] Knani D, Gutman A L, Kohn D H (1993), 'Enzymatic polyesterification in organic media. Enzyme-catalyzed synthesis of linear polyesters. I. Condensation polymerisation of linear hydroxyesters. II. Ring-Opening polymerisation of ϵ -caprolactone', *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 31, 1221–1232.
- [24] Kobayashi S, Uyama H, Kimura S (2001), 'Enzymatic polymerisation', *Chem. Rev.*, 101, 3793–3818.
- [25] Kondo R, Toshima K, Matsumura S (2002), 'Lipase-catalyzed selective transformation of polycaprolactone into cyclic dicalactone and its repolymerisation in supercritical carbon dioxide', *Macromol. Biosci.*, 2, 267–271.
- [26] Kowalski A, Duda A, Penczek S (1998), 'Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ϵ -caprolactone', *Macromol. Rapid Commun.*, 19, 567–572.
- [27] Kowalski A, Duda A, Penczek (2000), 'Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 3. Polymerization of L,L-dilactide', *Macromolecules*, 33, 7359–7370.
- [28] Kubies D, Pantoustier N, Dubois Ph, Rulmont A, Jérôme R (2002), 'Controlled ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone in the presence of layered silicates and formation of nanocomposites', *Macromolecules*, 35, 3318–3320.
- [29] Kumar A, Gross R A (2000), 'Candida lipase B catalyze polycaprolactone synthesis: effects of organic media and temperature', *Biomacromolecules*, 1, 133–138.
- [30] Lecomte Ph, Jérôme R (2004), 'Recent developments in controlled/living ring opening polymerization', *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, Wiley, <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst497/abstracts-fs.html>.
- [31] Lecomte Ph, Stassin F, Jérôme R (2004), 'Recent developments in the ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone and derivatives initiated by tin(IV) alkoxides', *Macromol. Symp.*, 15, 325–338.
- [32] Lee J M, Lee B-C, Lee S-H (2000), 'Cloud points of biodegradable polymers in compressed liquid and supercritical chlorodifluoromethane', *J. Chem. Eng. Data*, 45, 851–856.
- [33] Lepoittevin B, Devalckenaere M, Pantoustier N, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, Jérôme R, Dubois Ph (2002a), 'Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties', *Polymer*, 43, 4017–4023.
- [34] Lepoittevin B, Pantoustier N, Devalckenaere M, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, Jérôme R, Dubois Ph, Jérôme R (2002b), 'Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites by *in-situ* intercalative polymerisation catalysed by dibutyltin dimethoxide', *Macromolecules*, 35, 8385–8390.
- [35] Lepoittevin B, Pantoustier N, Alexandre M, Calberg C, Jérôme R, Dubois Ph (2002c), 'Polyester layered silicate nanohybrids by controlled grafting polymerisation', *J. Mater. Chem.*, 12, 3528–3532.
- [36] Lepoittevin B, Pantoustier N, Devalckenaere M, Alexandre M, Calberg C, Jérôme R, Henrist C, Rulmont A, Dubois Ph (2003), 'Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerisation and melt intercalation: a masterbatch process', *Polymer*, 44, 2033–2040.
- [37] Loeker F C, Duxbury C J, Kumar R, Gao W, Gross R A, Howdle S M (2004), 'Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide', *Macromolecules*, 37, 2450–2453.

- [38] Lou X, Detrembleur Ch, Jérôme R (2003), 'Novel aliphatic polyesters based on functional cyclic (di)esters', *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 161–172.
- [39] Mecerreyes D, Jérôme R, Dubois Ph (2000), 'Novel macromolecular architectures based on aliphatic polyesters: relevance of the "coordination-insertion ring-opening polymerization"', *Adv. Polym. Sci.*, 147, 1–59.
- [40] Michima K, Matsuyama K, Tanabe D, Yamauchi S, Young T J, Johnston K P (2000), 'Microencapsulation of proteins by rapid expansion of supercritical solution with a non-solvent', *AIChE*, 46, 857–865.
- [41] Mooney D J, Baldwin D F, Suh N P, Vacanti J P, Langer R (1996), 'Novel approach to fabricate porous sponges of poly(D,L-lactic-co-glycolic acids) without the use of organic solvents', *Biomaterials*, 17, 1417–1422.
- [42] Narayan R, Krishnan M, Snook, J B, Gupta A, Dubois Ph (1998), 'Bulk reactive extrusion polymerisation process producing aliphatic ester polymer compositions', *Patent US* 5801224.
- [43] Nederberg F, Connor E F, Möller M, Glauser Th, Hedrick J L (2001), 'New paradigm for organic catalysts: the first organocatalytic living polymerization', *Ang. Chem. Int. Ed.*, 40, 2712–2715.
- [44] Oakes R S (2001), 'The Use of Supercritical fluids in synthetic organic chemistry', *J. Chem. Soc., Perkin I*, 917–941.
- [45] Pack J W, Kim S H, Park S Y, Lee Y-W, Kim Y H (2003a), 'High molecular weight poly(L-lactide) and its microsphere synthesized in supercritical chlorodifluoromethane', *Macromolecules*, 36, 7884–7886.
- [46] Pack J W, Kim S H, Park S Y, Lee Y-W, Kim Y H (2003b), 'Kinetic and Mechanistic studies of L-lactide polymerisation in supercritical chlorodifluoromethane', *Macromolecules*, 36, 8923–8930.
- [47] Pantoustier N, Alexandre M, Degée Ph, Calberg C, Jérôme R, Henrist C, Cloots R, Rulmont A, Dubois Ph (2001), 'Poly(ϵ -caprolactone) layered silicate nanocomposites: effect of clay surface modifiers on the melt intercalation process', *e-Polymers*, no. 9.
- [48] Pantoustier N, Lepoittevin, B, Alexandre M, Kubies D, Calberg C, Jérôme R, Dubois Ph (2002), 'Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)', *Polym. Eng. Sci.*, 42, 1928–1937.
- [49] Paul M A, Alexandre M, Degée Ph, Calberg C, Jérôme R, Dubois Ph (2003), *Exfoliated polylactide/clays nanocomposites by in situ coordination insertion polymerisation*, 24, 561–566.
- [50] Ray S S, Okamoto M (2003), 'Polymer/layered silicate: a review from preparation to processing', *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539–1641.
- [51] Reichert D, Klinger F, Schwall H, Christmann A, Buchholz B (1989), 'Continuous process for manufacturing resorbable polyesters and their use', *Patent WO9005157*.
- [52] Renz M, Meunier B (1999), '100 years of Baeyer Villiger Oxidations', *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 737–750.
- [53] Reverchon E, Della Porta G, De Rosa, I, Subra P, Letourneur, 'Supercritical antisolvent micronization of some biopolymers', *J. of Supercritical Fluids*, 18, 239–245.
- [54] Rocca M C, Carr G, Lambert A B, MacQuarrie D J, Clark J H (2003), 'Process of the oxidation of cyclohexanone to ϵ -caprolactone', *Patent US* 6531615.
- [55] Shibasaki Y, Sanada H, Hokoi M, Sanda F, and Endo T (2000), 'Activated Monomer Cationic Polymerization of Lactones and the application to Well-Defined Block Copolymer Synthesis with seven-membered cyclic carbonates', *Macromolecules*, 33, 4316–4320.

- [56] Sparacio D, Beckman E J (1997), 'Generation of microcellular biodegradable polymers in supercritical carbon dioxide', *ACS Polymer Preprints*, 38, 422–423.
- [57] Stassin F, Halleux O, Jérôme R (2001) 'Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide', *Macromolecules*, 34, 775–781.
- [58] Stassin F, Jérôme R (2003), 'Effect of pressure and temperature upon tin alkoxide-promoted ring-opening polymerisation of ϵ -caprolactone in supercritical carbon dioxide', *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 232–233.
- [59] Stevels W M, Bernard A, Van De Witte P, Dijkstra P J, Feijen J (1996), 'Block copolymers of poly(lactide) and poly(ϵ -caprolactone) or poly(ethylene glycol) prepared by reactive extrusion', *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1295–1301.
- [60] Takamoto, T. (2001), 'Lipase catalyzed synthesis of aliphatic polyesters in supercritical carbon dioxide', *e-Polymers*, no. 4.
- [61] Takamoto T, Kobayashi S (2001), 'Lipase-catalyzed degradation of polyester in supercritical carbon dioxide', *Macromol. Biosci.*, 1, 215–218.
- [62] Uyama H, Kobayashi S (1993), 'Enzymatic Ring-Opening Polymerisation of lactones catalysed by lipase', *Chem. Lett.*, 1149–1150.
- [63] Vert M (2000), 'Lactide polymerisation faced therapeutic application requirements', *Macromol. Symp.* 153, 333–342.
- [64] Vink E T H, Rabago K R, Glassner D A, Gruber P R (2003), 'Application of life cycle assessment to NatureworksTM poly(lactide) PLA production', *Polymer Degradation and Stability*, 80, 403–419.
- [65] Wautier H (1995), 'Process for the manufacture of poly-epsilon-caprolactones and poly-epsilon-caprolactones which have high molecular masses obtainable by this process', *Patent US 5468837*.
- [66] Wautier H, Detrounay L, Kaszacs M (1997), 'Process for the continuous manufacture of poly- ϵ -caprolactones', *Patent US 5656718*.
- [67] Wells S L, DeSimone J (2001), 'CO₂ Technology Platform: An Important tool for environmental problem solving', *Ang. Chem. Int. Ed.*, 40, 518–527.

第 5 章 生物降解聚酯酰胺

P A M Lips and P J Dijkstra, University of Twente, The Netherlands

5.1 前言

降解聚合物往往根据特定的应用目的进行设计，完全满足各种应用性能、加工工艺、成本以及生物降解性需求的聚合物材料很难实现，并且这也是摆在众多科学家面前的一个难题。通常的办法就是对聚合物进行修饰改性或者设计合成新型的聚合物。脂肪聚酯虽然具有生物降解性能，但却具有较差的力学性能和物理性能；脂肪聚酰胺具有很好的力学性能但不具有生物降解性能。为了完美结合两种聚合物的性能，人们成功设计并合成了聚酯酰胺，将氢键等特征结构引入聚酯酰胺进而改进聚合物材料的机械性能和生物降解性能。因此，不同单体单元组合或嵌段组合的聚合物已经被设计出来。本章 5.2 节综述不同结构种类的聚合物材料及其物理性能、力学性能和生物降解性能。本章 5.3 节介绍环状酯肽开环聚合制备聚酯酰胺的方法及该类聚酯酰胺的性能。聚酯酰胺含有羟基或氨基酸结构，已经被开发用于生物医药领域，如组织工程和药物控制释放方面。

5.2 聚酯酰胺的合成

聚酯酰胺可以很方便地用类似于聚酯或聚酰胺的方法制备得到，可以将单体进行缩聚聚合或者开环聚合，或者将两种方法结合起来。单体中可能含有酯键、酰胺基团或其他基团，由此可以制备多种结构类型的聚酯酰胺。根据起始物或合成工艺，可以对酯键或酰胺基团在聚合物链上的位置和分布进行调控，进而制备嵌段或无规共聚物。图 5.1 列出了具有对称结构的单体，图 5.2 ~ 图 5.10 则对这些单体的聚合方法进行了总结，合成所用的单体包括二酯-二胺、二胺-二醇、二胺-二酯或齐聚物体系。从合成角度来看，很多嵌段或交替共聚物都是由二酯-二胺、二胺-二醇、二胺-二酯类单体得到。其中，活化二酸及二胺基团往往不能共存于同一单体，这是由于这种类型的化合物很容易发生分子内的环化反应。

5.2.1 单体的合成

二酯-二胺可以由氨基酸和二元脂肪醇制备得到（图 5.1a），也可以由氨基酸和丁二酸或酒石酸制备得到（图 5.1b）（Villuendas 等，1999, 2001）。各种氨基酸和脂肪二元醇（如 PEG），以及环状的二元醇如异山梨醇和异甘露[糖]醇都被用到

(Aharoni, 1998; Nagata, 1999; Montane 等, 2002; Paredes 等, 1998a, b, 1999, 2000, 2001; Asin 等, 2001; Botines 等, 2002b; Arabuli 等, 1994; Katsarava 等, 1999; Han 等, 2003; Armelin 等, 2001; Gomurashvili 等, 2000; Okada 等, 2001)。二胺-二醇通常可以由 γ -丁内酯、 δ -戊内酯或 ϵ -己内酯和线型二元脂肪胺 ($x=2 \sim 16$) 或氨基醇在熔融或溶液状态下进行开环反应制备得到 (图 5.1c) (Stapert 等, 1998, 1999; Katayama 等, 1971; Katayama 和 Murakami, 1976; Brandt 和 Latawiec, 1989; Bera 和 Jedlinski, 1992, 1993; Sudha, 1996, 2000; Barrows, 1980), 但内酯自身也可能进行开环反应而生成齐聚物 (Stapert 等, 1998; Barrows, 1988; Bera 和 Jedlinski, 1993; Katayama 等 1971)。该副反应可以在异丙醇中于 5°C 的反应条件下得以抑制 (Brandt 和 Murakami, 1989; Bera 和 Jedlinski, 1993b), 或者使用二元胺和乳酸或乙醇

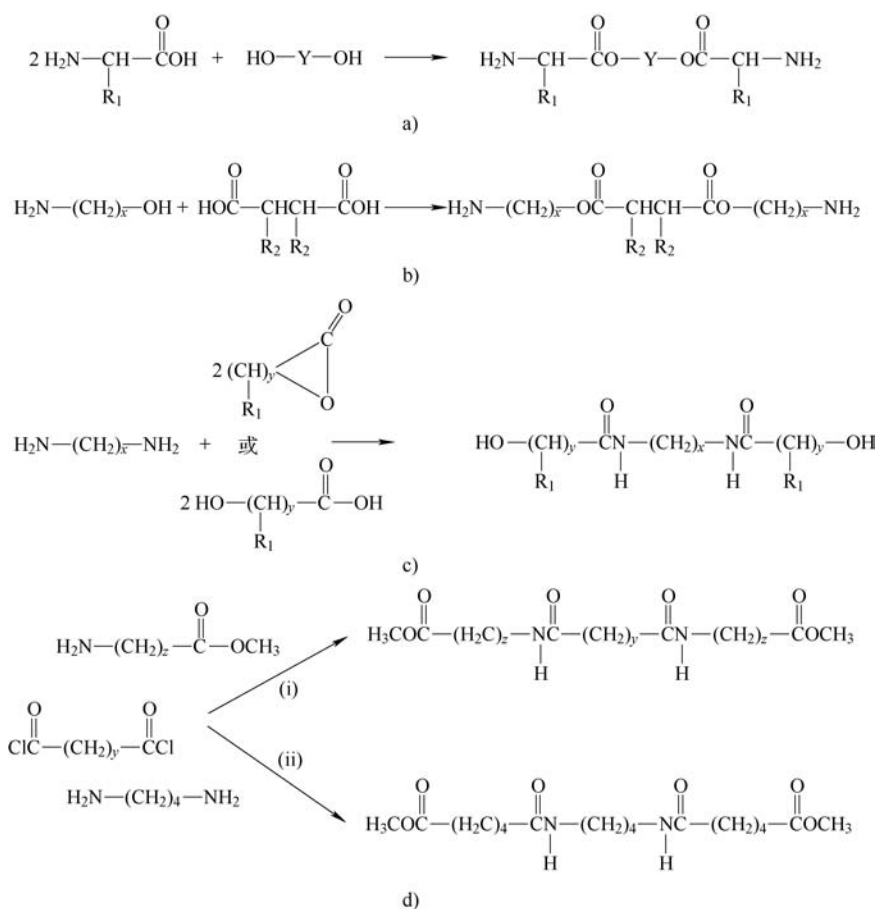


图 5.1 聚酯酰胺合成过程中所用到的二酯-二胺 (a 和 b)、二胺-二醇 (c) 和二胺-二酯 (d) 单体

[注: a) $\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 (L, D, LD), $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $(\text{CH}_2)\text{SCH}_3$; $\text{Y} = (\text{CH}_2)_{2-12}$, PEG, 二脱水山梨醇和二脱水甘露醇; b) $\text{R}_2 = \text{H}$, OCH_3 ; $x=2 \sim 6$; c) $y=1 \sim 5$; $x=2 \sim 16$; d) (i) $y=2 \sim 10$; $z=1$; $\text{X}=\text{Cl}$; d) (ii) $y=4$; $z=1$; $\text{X}=\text{OCH}_3$]

酸反应也可以避免副反应的发生 (Barrows, 1980; Stapert 等 1998)。二胺-二酯则是在三乙胺的存在下通过 Schotten Bauman 反应使甘氨酸酯盐或氨基正己酸和二元酸氯化物 ($y=2 \sim 10$) 反应得到 (图 5.1d, i) (De Candia 和 Maglio, 1982; Castaldo 等 1982; Montane 等, 2002; Botines 等 2002b)。二胺二酯的反相结构也可由丁二胺和二甲基二壬酯在丁氧钛的存在下于熔融状态制备得到 (图 5.1d, ii) (Staper 等, 2000)。

5.2.2 聚合物的合成

本节分别介绍交替、嵌段或无规聚合物的合成及性能。通过将图 5.1 所示的含五氯苯基或硝基苯的二元酯和二元酸氯化物或二元醇进行缩合聚合 (Fan 等, 2001, 2002; Okada 等, 2001; Arabuli 等, 1994; Katsarava 等, 1999; Gomurashvili 等, 2000), 可以制备得到交替的聚酯酰胺聚合物 (Rodriguez 等, 2000, 2003; Castaldo 等, 1982, 1992; Villuendas 等, 1999, 2001; Nagata, 1999; Montane 等, 2002; Paredes 等, 1998a, b, 1999, 2000, 2001; Asin 等, 2001)。通常, 二酯-二胺和二元酸在溶液或界面发生聚合反应得到交替聚合物; 二酯-二胺也可以和二元酸氯化物在三乙胺的存在下进行反应 (图 5.2a)。类似地, 二酯-二胺和活化的丁二酸或二-O-甲基-L-

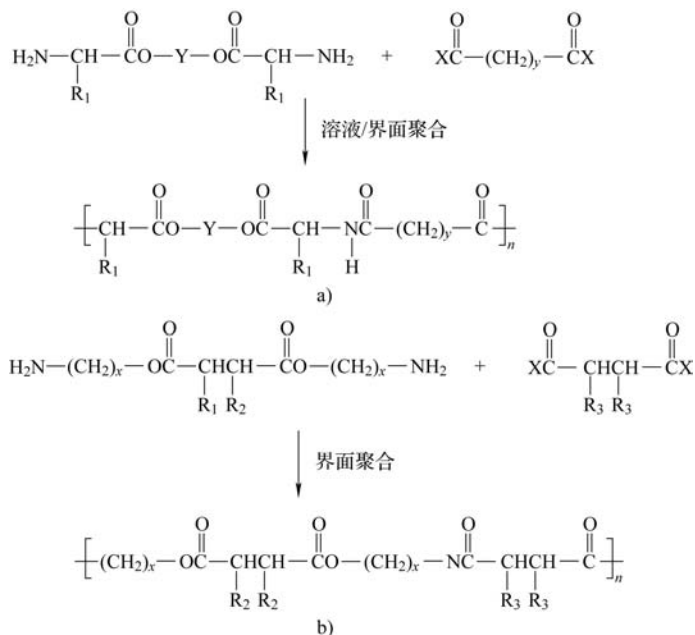


图 5.2 由含氨基酸和酒石酸基团的单体合成交替聚酯酰胺的路线

[注: a) $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3 (\text{L}, \text{D}, \text{LD}), \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3, (\text{CH}_2)\text{SCH}_3$; $\text{Y} = (\text{CH}_2)_{2 \sim 12}, \text{PEG}$, 二脱水山梨醇和二脱水甘露醇; $y = 2 \sim 10$; $\text{X} = \text{Cl}$ 或 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$; b) $x = 2 \sim 6$; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{OCH}_3$; $\text{R}_3 = \text{H}, \text{OCH}_3$; $\text{X} = \text{五氯苯基}$]

酒石酸酯通过界面聚合反应也可得到聚酯酰胺。基于甘氨酸、丙氨酸、异山梨醇二元醇和含4~10个亚甲基的活化乙二元酸酯,合成了系列不同微观链结构的聚酯酰胺聚合物(图5.2a)(Gomurashvili等,2000;Katsarava等,1999;Okada等,2001)。除了含癸二酸和甘氨酸或甘氨酸单体单元的聚合物为半结晶状态外(Okada等,2001),很多聚酯酰胺聚合物为无定形态。

特别值得注意的是,近年来越来越多的研究开始关注基于甘氨酸、丙氨酸的交替聚酯酰胺的合成及其性能(Rodriguez-Galan等,2000;Montane等,2002;Paredes等,1998a,b,1999,2000,2001)。通过TEM和X射线衍射研究了由1,12-十二烷二醇和 β -丙氨酸或甘氨酸以及癸二酸氯化物制备得到的聚酯酰胺(图5.2a),含丙氨酸单元的聚合物由于具有沿着分子链且平行于 α 晶轴(0.48nm)的分子链间存在氢键作用,呈现与尼龙类似的 α 或 β 晶形。类似地,由1,6-己二醇和丙氨酸以及二元酸氯化物制备得到的聚酯酰胺也具有较强烈的氢键作用(图5.2a)。其片晶具有非常均一的厚度,其尺寸大约与两个化学重复单元的尺寸相当,分子链沿着氢键的方向进行折叠(Paredes等,1998b,1999,2000,2001)。用4-氨基丁酸代替 α 氨基酸,研究者也合成了聚酯酰胺,并将其和由甘氨酸制备得到的聚合物进行对比研究。FT-IR光谱表明,这两类聚合物中都存在着氨基-氨基和氨基-羰基之间的氢键作用,但是由4-氨基丁酸制备的聚合物中还存在着自由状态的氨基和羰基基团(Han等,2003)。基于6-氨基己醇和二-O-甲基-L-酒石酸的交替规整立构聚酯酰胺具有光学活性和半结晶性(Villuendas等1999,2001)。在二胺-二醇单体和二元酯或二元酸氯化物进行溶液聚合(Barrows,1998;Katayama和Murakami,1976;Sudha等1996,Sudha,2000;Aharoni,1988)或熔融(Sudha等,1996,Sudha,2000;Katayama和Murakami,1976;Stapert等,1998,1999)聚合的过程中,可能由于副反应的发生,由熔融聚合得到聚合物的熔点要低于由溶液聚合得到聚合物的熔点。由不对称二元醇制备得到的聚合物的熔点要低于具有对称结构的聚合物的熔点(Katayama和Murakami,1976)。

聚酯酰胺的成纤特性使其能够制成生物可吸收性医用缝合线,因此基于二胺和天然代谢产物(如乙醇酸或乳酸)的聚酯酰胺也得到了深入研究(图5.3)。聚合物材料的性能可以通过选择水溶性的二胺-二醇单体进行优化,可使聚合物被吸收时间达到最短。为了优化聚合物的熔融温度和体内纤维张力的保留时间,丁二酸也被用做共聚单体(Barrows,1980)。由起始物二胺-二醇和二甲基二壬酯通过熔融聚合只能得到低分子质量的交替聚酯酰胺聚合物(图5.3),这很可能是由于在缩合聚合中官能团之间的当量比例偏离1:1的原因(Stapert等,1998,1999)。该问题可以通过使用二胺-二酯为起始物得以解决。由此,交替半结晶性聚酯酰胺可以很方便地由二胺-二酯和二元醇制备得到(图5.4a)(de Candia和Maglio,1982;Montane等,2002;Stapert等,2000;Asin等,2001;Botines等,2002b;Ferre等,2003;Castaldo等,1982)。在类似结构的聚酯酰胺系列中,每个聚合物的熔点随着二醇中亚甲基数目的增加有规律地降低(de Candia和Maglio,1982)。聚合物的性能很大程度上依赖于聚合物链上单体单元的规整性。与含有相同单体单元组成的无规共聚物(图5.9c)相

比, 交替共聚物具有较高的结晶度 (图 5.4a) (Botines 等, 2002)。类似于脂肪聚酯胺的奇偶效应, 基于己二酸和戊二酸的聚酯酰胺, 在较高的熔融温度下的奇偶效应也有所体现 (Ferre 等, 2003)。

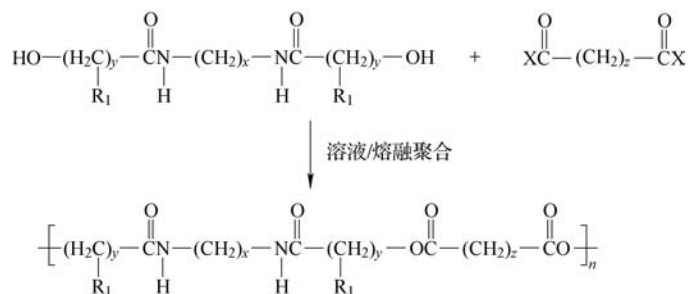


图 5.3 由二胺-二醇和二元酯或二元酸氯化物合成聚酯酰胺的路线图

(注: $x=2-16$; $y=2-5$; $z=2-14$; $\text{R}_1=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{X}=\text{OCH}_3, \text{Cl}$)

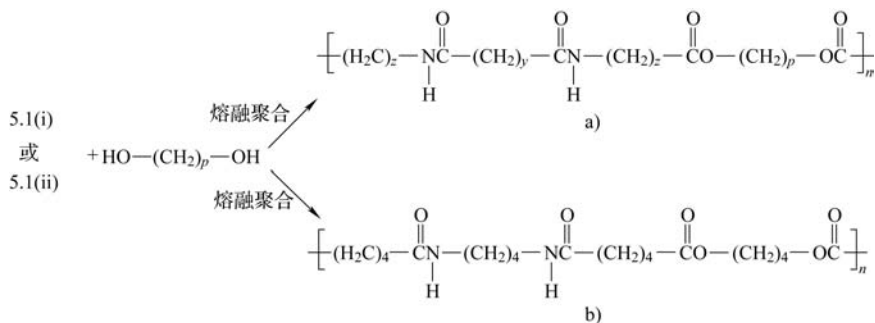


图 5.4 由二胺-二酯和二元醇缩合制备聚酯酰胺的路线图

[注: a) $y=2-10$; $p=2-12$; $z=1.5$]

将聚合物酯化过程中的一个组分用含氨基的单体取代就可以制备嵌段聚合物, 因此二胺-二醇和二胺-二酯的选择和合成就成为了关键因素 (Bera 和 Jedlinski, 1992, 1993b; Staper 等, 1998, 1999; Kaczmarczyk, 1998; Kaczmarczyk 和 Sek, 1995)。二胺-二酯、1,4-丁二醇和二甲基己二酸酯可以很容易地通过熔融聚合制备得到高分子质量的聚酯酰胺 (图 5.5a)。含氨基的嵌段无规地分布在聚合物链上, 且在缩合过程中没有环化反应和酯-胺之间的交换发生 (Staper 等, 2000)。嵌段聚酯酰胺也能以二胺-二醇、1,4-丁二醇和二甲基己二酸酯为起始物制备得到 (图 5.5b)。相对分子质量为 20000 ~ 50000, 由熔融聚合方法所制备的聚合物链上氨基基团的含量随着相对分子质量的降低而增加; 聚合物链之间也几乎没有酯-胺基团间的交换反应发生, 且含氨基的嵌段均匀地分布在聚合物链上; 聚合物的熔融温度和玻璃化转变温度随着氨基含量的增加而增加, 偏光显微镜的结果也显示了这种聚合物的双连续相的双折射熔融过程 (Stapert 等, 1998, 1999)。

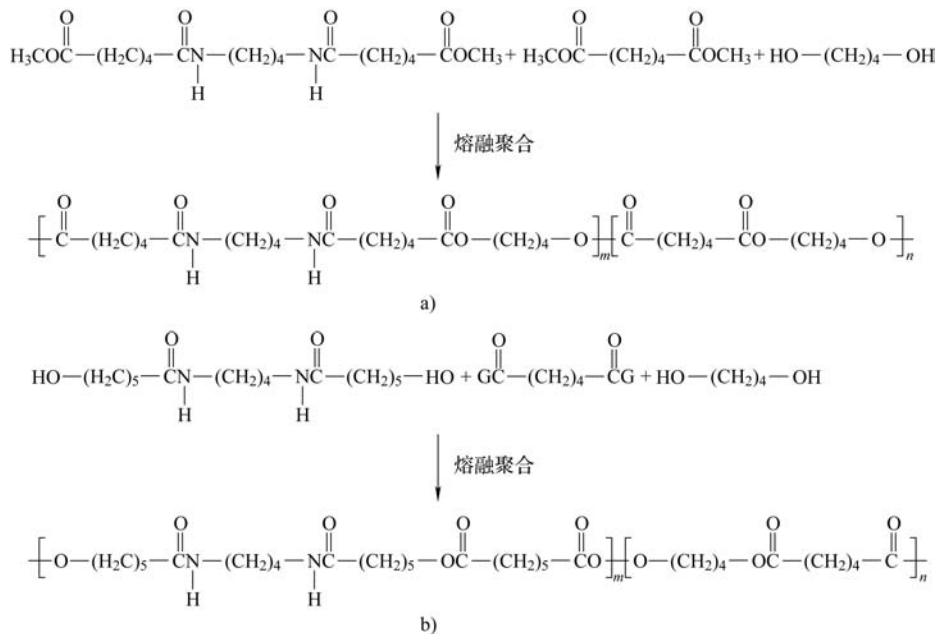


图 5.5 将二胺-二酯或二胺-二醇通过熔融聚合合成聚酯酰胺路线图

[注: b) X = OCH₃, OH]

以 Sb₂O₃ 为催化剂, 以羟基封端的聚酯齐聚物或低分子量聚酯酰胺齐聚物可以合成高分子质量的嵌段聚酯酰胺聚合物 (图 5.3)。DSC 的研究结果表明, 聚合物具有两个玻璃化转变温度, 表明聚合物具有两个分离的微相区, 同时聚合物只有一个熔融温度。共聚物的应力-应变行为结果表明, 随着硬段含量的增加, 聚合物的拉伸强度降低而断裂伸长率增加 (Bera 和 Jedlinski, 1992, 1993)。通过温度依赖性 FT-IR 谱图也研究了低分子量聚酯酰胺齐聚物 and 不同氨基含量聚酯酰胺嵌段聚合物的氢键作用 (图 5.3), 在所有聚合物中, 都观察到了胺-胺和胺-酯间氢键的存在。尽管聚酯酰胺齐聚物中的酯键基团远远少于聚酯酰胺嵌段聚合物中的酯键基团, 但在前者中大量存在的是胺-酯间氢键。胺-酯间的氢键作用似乎强于胺-胺间的氢键作用, 胺-酯氢键作用在 210℃ 下都具有很好的稳定性, 而胺-胺氢键作用在 170℃ 时就消失了 (Kaczmarczyk, 1998; Kaczmarczyk 和 Sek, 1995)。

嵌段聚合物也可以由羧酸氯化物封端的聚酯齐聚物和二元酸氯化物、二元胺通过界面聚合制备得到 (图 5.6) (Pivsa-Art 等, 2002; Castaldo 等, 1992), 有趣的是, 这类聚合物具有两个结晶相, 分别对应于线型聚酯和聚酰胺的熔融温度。重复的热处理将会引起聚酯酰胺链段上单体单元的再次排列 (Castaldo 等, 1982)。

利用如图 5.1a、5.1d 所示的二酯-二胺、二胺-二酯单体, 和不同相对分子质量大小的聚酯齐聚物脂肪族二元胺、二元酸及其衍生物进行缩合聚合制备得到多种系列的无规共聚物 (Armelin 等, 2001; Andini, 1998; de Simone 等, 1992; Castaldo 等,

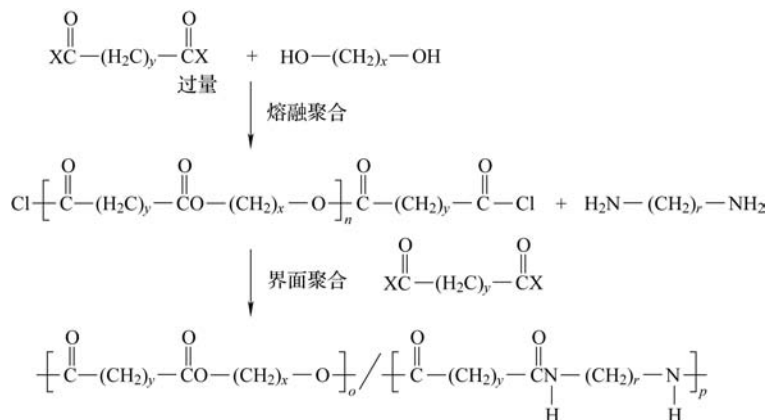


图 5.6 界面聚合制备嵌段和无规聚酯酰胺

(注: $y=2 \sim 4$; $x=2 \sim 10$; $r=2 \sim 6$)

1982; Qian 等, 2003a, b; Alla 等, 1997; Perez-Rodriguez, 2000; Lee 等, 2002; Kawasaki 等, 1998; Gonsalves 等, 1992)。无规共聚物也可由二酯-二胺和 1,12-十二烷基二胺的混合物与癸二酰氯反应得到, FT-IR 谱图表明聚酯酰胺链上氨基基团间形成了氢键作用, 这些无规共聚物的熔融温度随着二胺-二酯含量的降低、胺/酯比例的增加而增加 (Armilin 等, 2001)。

在新型生物降解聚合物中, 乳酸齐聚物也被用于制备无规聚酯酰胺。首先, 将乳酸齐聚物和过量的癸二酰氯反应制备端基含酰氯的齐聚物, 然后再与二元胺反应。含有 25% ~ 53% 质量分数聚酯的无规聚酯酰胺聚合物可以分别以相对分子质量分别为 600、1000 和 1500 的聚乳酸齐聚物为起始物。WAXS 的结果表明, 由于聚酰胺链段的存在使聚合物具有很高的熔融温度 (Andini, 1998; de Simone 等, 1992); Castaldo 则用二胺-二胺代替二元胺制备了高熔点的聚合物 (Castaldo 等, 1992)。基于 1,6-己二胺、癸二酰氯和图 5.6 所示齐聚物合成的聚酯酰胺只有一个熔融峰, 而具有较高酯含量的聚合物则还存在另一个熔融峰。随着酯键含量的增加, 玻璃化转变温度明显降低, 表现为均一的无定形状态 (Casaldo 等, 1982)。具有较高氨基含量 (75% 和 60%) 的聚酯酰胺只有一个对应于聚酰胺相的熔融温度, 而具有较低氨基含量的聚酯酰胺则有两个熔融温度, 分别对应于聚酯和聚酰胺相, 而且聚合物的机械性能随着酯键含量的增加而降低 (Gonsalves 等, 1992)。

值得注意的是, 这些聚酯酰胺聚合物往往都有一个很明显的熔融转变过程, 但是由开环聚合制备的无规 (图 5.9a) 和交替聚酯酰胺聚合物 (图 5.3) 的熔融转变都介于相应的聚酯和聚酰胺聚合物之间。将酒石酸单体单元嵌入聚合物链, 在降低聚合物中酯键含量的同时, 还可以使聚合物具有很高的熔融温度和玻璃化转变温度; 且随着聚合物中酯键含量的增加, 其力学性能和摄取水分的能力也有所降低 (Alla 等, 1997)。Perez 分别合成了含 0、3mol% 和 10 mol% 丁二酸酯基团的聚合物 (图 5.7), 并将这些聚合物置于具有较高湿度的环境中或在 pH 值为 7.4、37℃ 的磷酸缓

冲溶液中进行浸泡, 分别在不同的吸水时间里测试聚合物的力学性能。结果表明, 水对聚合物的塑化具有很大的影响, 可以降低聚合物的屈服应力和弹性模量, 并提高断裂应变 (Perez-Rodriguez, 2000)。

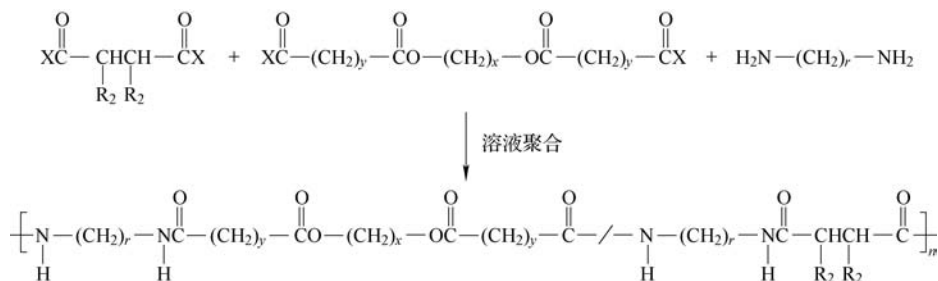


图 5.7 由二酯-二胺、胺或活化二元酸合成无规聚酯酰胺的路线图

(注: $x=6$; $y=2$; $r=6$; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{OCH}_3$; $\text{X} = \text{五氯苯}$)

由二胺-二酸、1,4-丁二醇和癸二酸制备的聚酯酰胺中氨基的摩尔分数为 10%~30% (图 5.8), 该聚合物具有两个熔融峰, 较高的熔融峰是由于氨基嵌段的引入所产生。随着氨基含量的增加, 聚合物玻璃化转变温度也逐渐升高。FT-IR 谱图表明, 氨基和酯键间以及氨基和氨基间具有分子内或分子间的氢键作用, 当氨基含量高于 10% 时, 氢键主要存在于氨基和氨基基团之间。

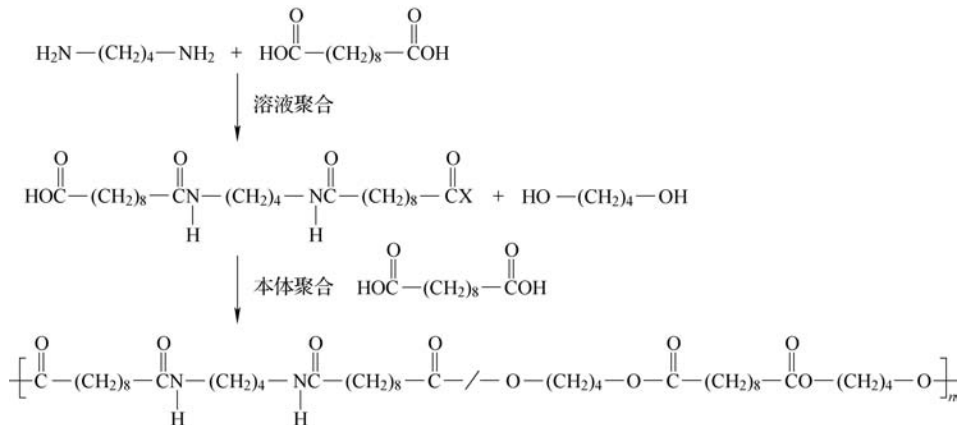


图 5.8 由二胺-二酸或二元酸与二元醇混合物合成无规聚酯酰胺的路线图

基于 11-氨基十一烷酸、己内酯和乳酸的氨基的摩尔分数在 40%~75% 间的聚酯酰胺可由溶液聚合制备得到, XRD 的测试结果表明, 聚合物的衍射结果类似于尼龙 11 均聚物的 α 晶形。随着酯键含量的增加, 聚合物的结晶度也随之降低, 这很可能是由于 ϵ -己内酯或乳酸单元插入尼龙 11 晶格所致。酯键和氨基比例为 40:60 的该结构聚合物具有典型的微相分离行为, 包括一个富酯相、富氨基相以及由氨基和酯键共同组成的中间相 (Qian 等 2003)。

内酯和内酰胺的开环聚合是另外一种非常有发展潜力的制备聚酯酰胺的方法,已经有多个课题组致力于该类产品的商业化的研究。基于 ϵ -己内酯和 ϵ -己内酰胺的酯键/氨基含量为 75/25 ~ 10/90 的聚酯酰胺聚合物可以很容易地由阴离子开环聚合制备得到 (图 5.9a)。这些聚合物具有无规的链结构,在酰胺含量为 45% 时聚合物具有单一的共熔温度,聚合物的力学性能随着酯键含量的增加而降低 (Gonsalves 等, 1992)。

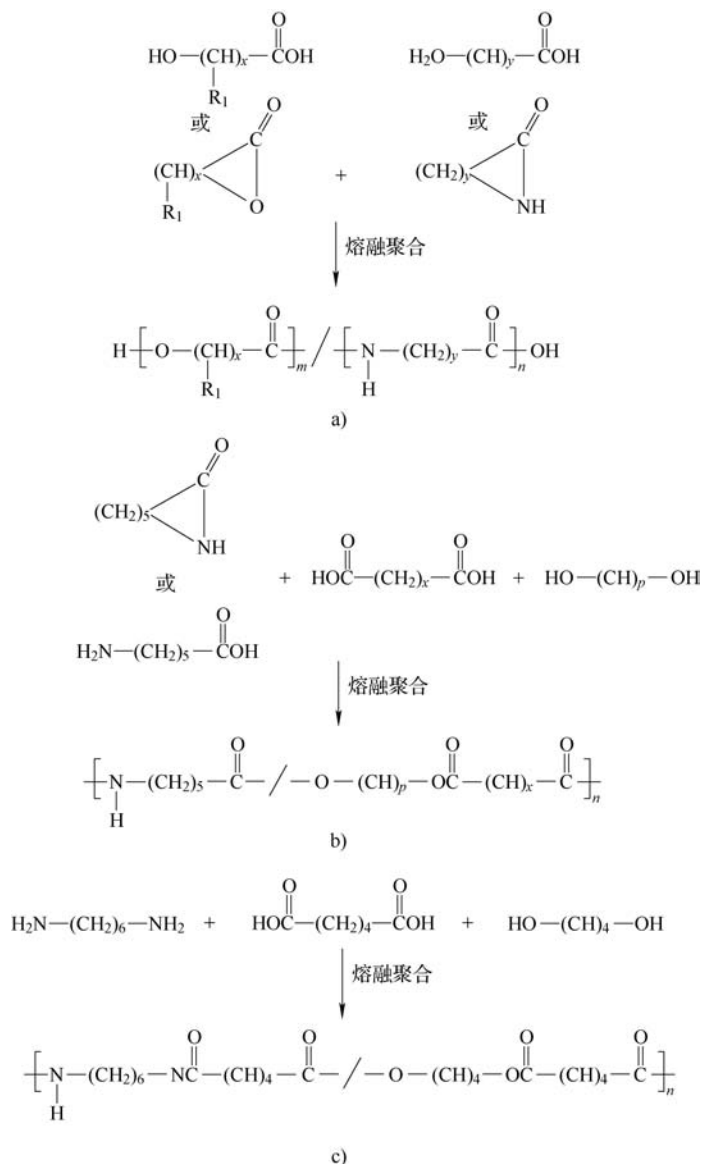


图 5.9 开环和缩合聚合结合合成聚酯酰胺路线图

[注: a) $x=5$; $y=5 \sim 10$; b) $x=2 \sim 4$; $p=4, 6$]

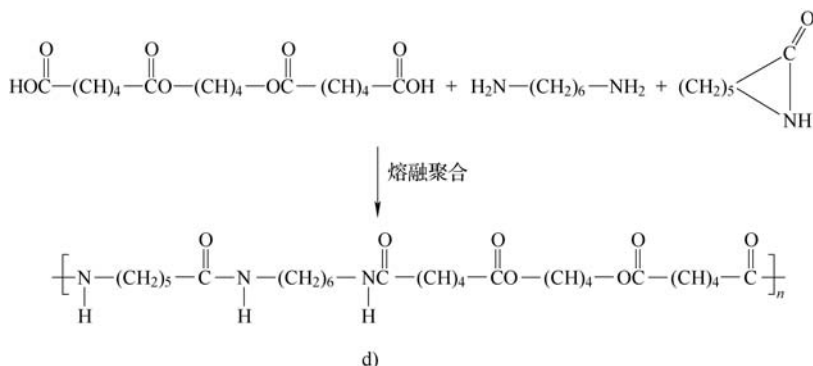


图 5.9 开环和缩合聚合结合合成聚酯酰胺路线图 (续)

近年来,利用类似的开环聚合技术,多种无规聚酯酰胺也已经被合成出来(图 5.9b~d)(Timmermann 等, 1995, 1997, 1998; Wiegand 等, 1999; Ferre 等, 2003)。例如,基于己内酰胺、己二酸和 1,4-丁二醇制备了氨基和酯键比例分别为 70:30 和 50:50 的聚酯酰胺(图 5.9b)。随着氨基含量的降低,聚合物的熔融温度、玻璃化转变温度以及弹性模量都有所降低。FT-IR 谱图的研究表明,氨基-酯键间和氨基-氨基间氢键同时存在(Ferre 等, 2003)。商业化的 BAK1095 为半结晶的透明聚酯酰胺(图 5.9b),该聚合物中的酯键和氨基比例为 40:60,易于加工并得到广泛应用(Timmermann 等, 1995, 1997, 1998)。以 ϵ -己内酯和十二内酰胺为原料进行开环聚合制备得到了两嵌段聚酯酰胺(图 5.10a)。在该聚合物中,只有含氨基的嵌段能够进行结晶,且类似于尼龙 12 的 γ 晶形;当氨基的含量较低时(摩尔分数 20%),则只有聚己内酯进行结晶。FT-IR 谱图的结果也表明,这些聚合物中氨基-酯键间和氨基-氨基间的氢键作用同时存在(Goodman 和 Valevanidis, 1984)。

基于 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酯(图 5.10a),Goodman 制备了嵌段聚酯酰胺聚合物,在任意的嵌段比例中该聚合物都为结晶状态。根据样品中酯键/氨基的比例和热历史,聚合物的结晶相或者是聚酰胺类型,或者是聚酰胺和聚酯共存,或者是聚酯和聚酰胺的独立结晶相。随着聚合物中组分的变化,其力学性能发生不连续的变化,在氨基含量为 25%~40% 时的双晶区共存状态中,聚合物的初始弹性模量、屈服应力和断裂应力都为最小值(Goodman, 1984a,b,c)。对于基于 12-羟基十二烷基酸和 ϵ -己内酰胺制备得到的含有不同氨基/酯键比例的聚酯酰胺聚合物(图 5.10a),当氨基的摩尔分数达到 20% 时,聚合物呈类似于改性聚酯的半结晶状态(Goodman 和 Rodriguez, 1996)。基于 1,6-己二醇、己二酸和二胺-二胺盐的无规聚酯酰胺(图 5.10b),随着氨基含量的降低,聚合物的熔融温度、玻璃化转变温度、结晶度和弹性模量也随着降低(Goodman 和 Sheahan, 1990a, b)。

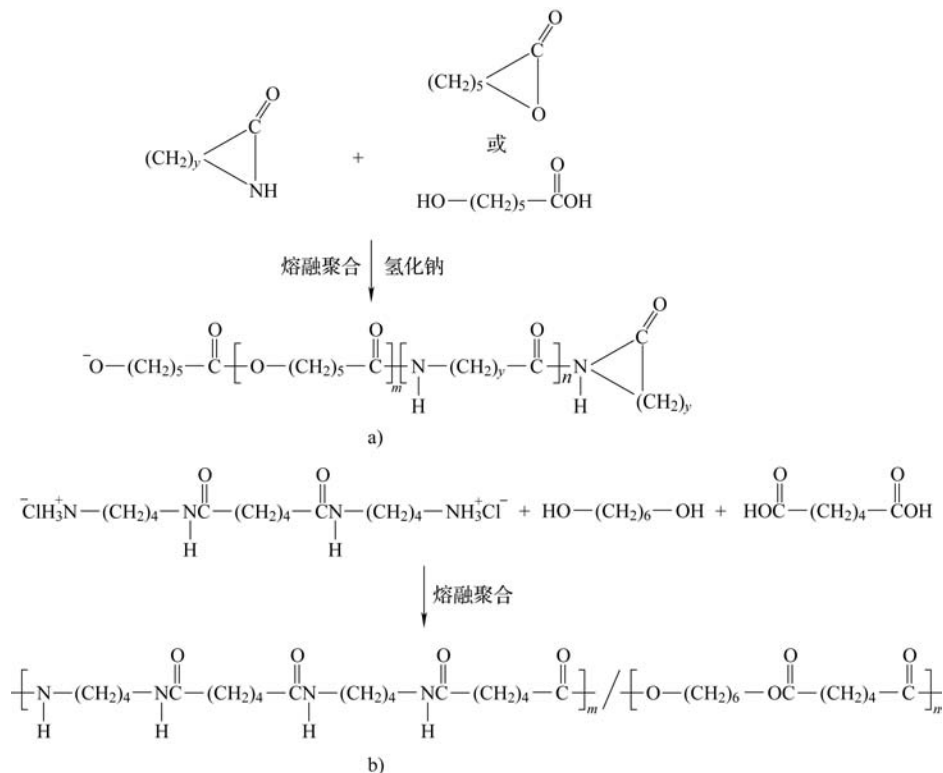


图 5.10 由内酯和内酰胺开环聚合或二元醇、二元酸和二胺-二胺缩合聚合成无规聚酯酰胺的路线图

(注: a) $y = 5, 11$)

5.2.3 聚合物的降解过程

随着生物降解聚酯酰胺在环境和生物医药领域用量的日益增加,促使越来越多的研究者开始关注该类材料的降解过程、聚合物及其降解产物的生物相容性,以及在降解和细胞作用过程中聚合物的物理性能和力学性能的变化。

将含氨基酸的交替聚酯酰胺聚合物在不同 pH 值的缓冲溶液介质中进行水化降解反应的研究,并对不同结构的聚合物进行比较分析。通常,酯键的水解反应速率较低 (Lee 等, 2002; Rodriguez-Galan 等, 2000; Villuendas 等, 1999; Paredes 等, 1998a, b; Botines 等, 2002; Bera 和 Jedlinski, 1993a; Armelin 等, 2001; Andimi, 1998; Alla 等, 1997, 2000; Perez-Rodriguez, 2000; Gonsalves 等, 1992; Qian 等, 2003a); 随着温度的升高,聚合物的降解速率提高,且自聚合物表面至中心观察到了梯度降解现象 (Villuendas 等, 2001; Ferre 等, 2003)。在较低或较高 pH 值的环境中,聚合物也分别具有较高的降解速率。类似的,图 5.4 所示的交替共聚物和图

5.9b 所示的 BAK1095 也同样具有水解能力 (Botines 等, 2002b)。最后得到的结论是, 无论水化降解还是酶促降解, 结构规整的聚酯酰胺要比无规聚酯酰胺稳定得多。

随着本征粘度的降低和重量的损失, 无规聚酯酰胺降解速率也有所降低。通常, 聚合物的降解速率随着氨基含量的增加而降低 (Amelin 等, 2001)。然而, Lee 等 (2002) 的研究结果表明, 随着无规聚合物中氨基含量的增加, 由于聚合物亲水性的增加 (图 5.8), 其在 35℃ 下 pH 值为 11 的缓冲溶液中的水解速率也随着增加。对于所有类型的聚酯酰胺, 由于酯键的水解反应主要在无定形区内发生, 所以聚合物的相对分子质量和结晶度也是影响聚合物水解速率的重要因素。随着降解产生的齐聚物溶入聚合物中, 聚合物的结晶度将有所增加, 继而引起氨基-酯键间氢键作用的变化。基于 11 氨基十一烷羧酸和乳酸的无规聚酯酰胺就具有类似的降解行为, 且该过程可以维持一年左右的时间 (Qian, 2003a, b)。

Villuendas 等 (2001) 研究了主链上氨基和酯键排序不同的聚酯酰胺在生理环境中的水解过程 (图 5.2b), 结果表明, 尽管酯键的摩尔分数为 10%, 其对聚合物的降解过程还是有很大影响; 摩尔分数为 20% 时, 聚合物的降解性能有了更明显的增加。令人惊奇的是当 8 个月后, 间规 (立构) 聚酯酰胺样品的重量和相对分子质量几乎没有任何变化。相对地, 经过 2 个月的时间, 等规立构聚酯酰胺的相对分子质量已经降低了超过 2/3。具有较低含量的酯键基团, 无规立构的聚酯酰胺要比等规立构聚酯酰胺的水解速率高, 这可能是由于聚合物材料较大的无定形相区所致。等规和无规聚酯酰胺由于分子间的氨基反应引起了聚合物链的断裂, 但是在间规立构的聚酯酰胺聚合物中则没有此现象的发生 (Perez Rodriguez 等, 2000)。将基于酒石酸的聚酯酰胺浸于 37℃ 下的 pH 值为 7.4 的缓冲溶液中进行水解反应 (图 5.7), 然后在 8h ~ 70 天内观察其分子量的变化 (Perez Rodriguez 2000)。结果发现, 聚合物的相对分子质量和拉伸强度有明显的降低。尽管聚合物的熔融温度和玻璃化转变温度没有太大的变化, 但是其结晶度随着孵育时间的增加而增加。另外, 文献中还研究了基于酒石酸和丁二酸的聚酯酰胺在 0 ~ 25 星期内的水解反应过程 (图 5.7) (Alla 等, 2000)。在孵育刚开始 1 ~ 2 月内, 聚合物的相对分子质量有很高的降低速率, 直到最后聚合物完全腐烂, 且聚合物的重量降低速率也随着酯键含量的增加而升高。其降解过程是通过酯键的断裂发生的, 然后通过分子内的氨化反应形成环形的琥珀酰亚胺。

Rodriguez-Galan 和 Puiggiali 等系统研究了聚酯酰胺的酶促降解过程, 所用到的酶包括典型的蛋白酶 K、脂肪酶和木瓜蛋白酶 (Ferre 等, 2003; Botines 等, 2002b; Armelin 等, 2001; Montane 等, 2002; Rodriguez-galan 等, 1999, 2000; Paredes 等, 1998, 2001)。他们将聚酯酰胺和 BAK1095 聚合物的降解行为进行了对比研究。结果表明, 通过酯键进行水解, 具有较低降解速率的聚酯酰胺聚合物却在酶的存在下具有较高的降解速率。并且, 随着降解温度的升高, 降解速率升高, 而随着结晶度的升高, 降解速率却有所降低。含 D 氨基酸的聚酯酰胺的降解速率要比含有 L 氨基酸的聚酯酰胺的降解速率低 (Fan 等, 2002; Nagata, 1999)。在 37℃ 下由木瓜蛋白酶对交替聚酯酰胺进行孵育 (图 5.2a), 结果表明, 基于氨基乙酸的聚酯酰胺要比基于四

氨基丁酸的聚酯酰胺具有更好的降解性能。通过对 FT-IR 谱图的分析可知, 游离的酯键基团的存在是造成基于氨基乙酸的聚酯酰胺聚合物较高降解速率的原因 (Han 等, 2003)。

最近的一篇文献中, Botines 等比较了交替和无规聚酯酰胺的酶促降解过程, 交替共聚物由于其规整的序列结构导致了较高的结晶度进而使聚合物具有较低的降解速率 (Botines 等, 2002a, b)。Kasarava 等也研究了 α -胰凝乳蛋白酶对聚酯酰胺的促降解过程 (Katsarava 等, 1999; Arabuli 等, 1994), 研究结果表明, 具有较长疏水链段的二元醇或者二元酸嵌段的聚合物具有较高的降解速率。

在酶的存在下, 在 pH 值为 7.0 的缓冲溶液中, 于 37 °C 下孵育 24h, 对各种氨基/酯键比例的嵌段聚酯酰胺的酶促降解过程也进行了研究 (Pivsa-Art 等, 2002), 所使用的酶包括由 *Rhizopus arrhizus*、*Rhizopus delemar* 和 *Canadida cylindracea* 提取的脂肪酶和由胰岛素提取的酯酶, 以及胰凝乳蛋白酶。结果表明, 聚酯酰胺的亲水性和刚性是控制其降解速率的主要因素。

在蛋白酶、胶原酶、胰凝乳蛋白酶和胰酶的存在下, 于 pH 值为 7.4 的缓冲溶液中, 在 37 °C 下对氨基质量分数为 19% ~ 46% 的基于 ϵ -己内酰胺和 ϵ -己内酯的无规聚酯酰胺聚合物薄膜进行孵育 (图 5.10), 并研究了其酶促降解行为 (Goodman 和 Rodriguez, 1999)。前三种酶对聚合物没有任何影响, 对于所有的聚合物和酶, 都没有观察到酰胺键断裂后氨基酸的形成; 相反, 在胰酶存在下的聚酯酰胺聚合物表面出现了破损, 聚合物表面的酯键含量有所减少, 并渐渐出现了富氨基相的表面形貌。

Gonsalves 等将两种类型的聚酯酰胺分别进行了水解和生物降解的比较 (图 5.9d) (Gonsalves 等, 1992), 由 1,6-己二胺、己二酰氯和己二醇经缩合聚合制备的聚酯酰胺在水溶液中具有较低的降解速率, 而由 ϵ -己内酯或 ϵ -己内酰胺经开环聚合制备的聚酯酰胺则具有相对较高的降解速率。在他们的研究中, 聚合物的生物降解过程是在固体琼脂介质中进行的, *Fusarium moniliforme* 或 *Aspergillus niger* 被作为降解微生物 (孵育温度为 25 °C)。结果表明, 在 pH 值为 7.4 和 37°C 下缓冲溶液中, 水解速率要比在 *Fusarium moniliforme* 作用下的降解低很多。通过 FT-IR 谱图分析降解聚合物结构的变化可知, 经 *Fusarium moniliforme* 降解的聚合物的酯键吸收峰有很明显的降低, 而氨基吸收峰则几乎没有任何变化。

对于无规聚酯酰胺, 文献中还对其在矿物油基质中于 20°C 下 (Chen 等, 1993) 及酵母 *Cryptococcus laurentii* 的存在下进行了微生物降解研究, 结果证明, *Cryptococcus laurentii* 能够很好地促进脂肪聚酯的生物降解过程。经过 30 天的时间, 聚酯酰胺薄膜具有很大程度的重量损失, 而在缓冲溶液中进行水解降解的聚合物则几乎没有重量损失, 且经过微生物降解后的聚合物的力学性能急剧降低。

在聚酯酰胺纤维应用于生物医用材料的应用研究中, Barrow 等重点研究了聚酯酰胺在生物体内的吸收过程 (图 5.3)。聚酯酰胺在生物体内的降解主要是通过酯键的水解反应实现的。LD₅₀ 测试表明, 聚合物老鼠体内的代谢产物主要是无毒性的二胺-二醇单体; 体外试验也证明, 二胺-二醇单体及其相应的聚合物也不具有任何细胞

毒性 (Barrows 等, 1986, Barrows 和 Horton, 1988)。

对高分子质量的嵌段聚酯酰胺聚合物在体内的研究表明, 这些聚合物具有生物相容性且可以降解到特定的程度。对比试验也表明, 交替聚酯酰胺可以在 30 天的时间里完全分解, 而嵌段聚酯酰胺聚合物则先形成一个胶囊, 然后在 3 个月的时间里方能被最终吸收 (Bera 和 Jedlinski, 1993a)。

截至目前, 很少有文献关于细胞和聚酯酰胺材料相互作用方面的研究, 在组织工程方面日益丰富的研究成果也促进了人们对组织生长新型基质材料的研究 (Han 等, 2003)。通过测试皮肤纤维原细胞在聚合物表面的增生来研究聚酯酰胺和细胞之间的相互作用 (图 5. 2a), 结果表明, 细胞在由 4-氨基丁酸制备的聚酯酰胺薄膜上的增生要比在由氨基乙酸制备的聚酯酰胺材料上快很多, 基于 4-氨基丁酸的聚酯酰胺材料较高的亲水性可能更有利于皮肤纤维原细胞的生长。上述研究结果也表明, 聚酯酰胺可以作为一种潜在的细胞相容性生物医用材料。

研究者们也对交替聚酯酰胺的生物相容性和细胞毒性进行了测试 (图 5. 2a)。通过观察聚酯酰胺材料表面移植的老鼠纤维原细胞的细胞增生情况 (Paredes 等, 1998a), 发现在经过 24h 或 48h 的细胞培育并未发现任何细胞毒性信号, 而经过 72h 后的细胞培育则出现了细胞毒性信号。

还有一些研究者对聚酯酰胺在环境中的降解过程展开了研究 (Kawasaki 等 1998; Okada 等, 2001; Pivsa-Art 等, 2002), 他们将聚合物薄膜掩埋在容器中的土壤里, 并保持体系的温度为 27℃, 湿度为 70% ~ 80%, 以猪胰蛋白酶和木瓜蛋白酶促降解, 在 pH 值为 7.0 的缓冲溶液中, 于 37℃ 下孵育 24h。在土壤掩埋降解处理、在活化淤泥中的生物需氧测试以及酶促降解测试表明聚酯酰胺具有生物降解, 且其生物降解性能很大程度上依赖于聚合物的分子结构。通常, 聚酯酰胺的生物降解速率要比相应的聚酯低很多。在猪胰蛋白酶催化的聚酯酰胺降解过程中, 含有较短亚甲基链段的二酸单元的聚酯酰胺比相应的聚酯更容易降解; 而由木瓜蛋白酶催化的降解过程显示, 多数聚酯酰胺要比其相应的聚酯具有更高的降解速率。研究者们还分析了聚酯酰胺和聚酯链上亚甲基的长度对聚合物降解性能的影响 (Okada 等, 2001)。结果表明, 在由木瓜蛋白酶催化的降解过程中, 聚酯酰胺链上含有奇数亚甲基基团的聚合物就不容易降解。

5.3 聚酯肽

生物降解聚合物具有广泛的应用领域, 特别是越来越多的研究集中在医用方面, 目前已经有多重聚合物材料被用做生物材料。其中, 最为常用的几种聚合物包括聚酸酐、聚原酸酯、聚氨基酸和脂肪聚酯, 这些聚合物主要通过水解或酶催化使聚合物链上的不稳定基团 (包括酯键、氨基和酸酐等) 断裂进行降解, 且这些聚合物的降解产物不具有毒性。因此, 很多生物降解聚合物都是基于天然代谢产物及其衍生物设计而成的。

利用上述方法设计得到的生物降解聚合物的例子, 如聚 α -羟基酸和聚 α -氨基酸,

只要将交酯中的乳酸基和羟基乙酸酯中的羟基乙酸基用氨基乙酸代替, 就可以设计得到多种具有特殊性能的新型材料。大约 20 年前, 聚酯酰胺主要通过环形多肽的开环聚合制备得到, 直到现在, 已经有很多文献报道了关于这些聚合物的合成和性能研究。本节将主要总结由氨基或羟基酸合成环形单体吗啉-2,5-二酮以及由该单体经开环聚合制备聚酯酰胺的方法。

5.3.1 单体的合成

很多 α -氨基酸都可以合成吗啉-2,5-二酮化合物, 并可以继续利用该单体经开环聚合制备得到多种类型的交替聚合物聚酯酰胺, 已经有多种不同的方法来合成吗啉-2,5-二酮衍生物。该单体可以由 α -氨基酸和 α -卤代酸反应, 然后通过 N-(2-卤代酰基)-氨基酸分子内的环化反应形成酯键 (图 5.11) (Helder 等, 1985, 1986b; Dijkstra 和 Feijen, 2000)。另外一种途径就是首先通过路线 B1 合成氨基酰化羟基酸中间产物, 然后通过路线 A1 在二甲基甲酰胺和三乙胺的存在下, 并将相应的钠盐化合物通过干热法使中间产物进行环化反应。干热法过程中会产生齐聚物和交替多肽聚合物等副产物。当 $R_1 =$ 烷基取代基、 $R_2 = H$ 时, 这些副产物可以在 Sb_2O_3 的催化下进行解聚, 生成吗啉-2,5-二酮。可以通过途径 A1 合成光学纯的 3-烷基取代吗啉-2,5-二酮, 但光学取代的 3-和 6-烷基取代吗啉-2,5-二酮却不能由该途径 A1 合成, 这是由于在环化过程中羟基酸上的手性中心发生了外消旋作用。光学取代的 3-和 6-烷基取代吗啉-2,5-二酮可由该途径 B1 合成。

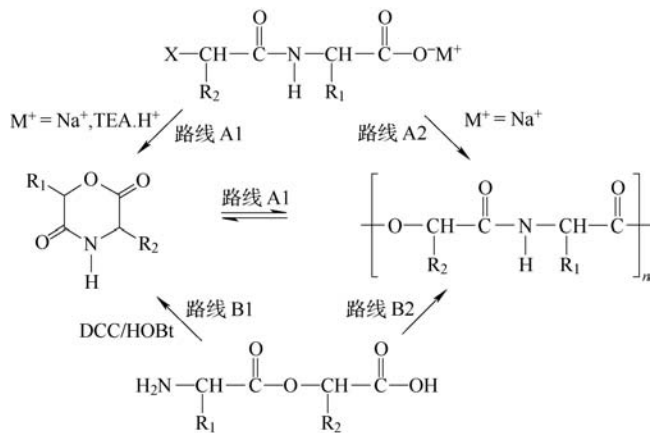


图 5.11 环形酯肽和聚酯肽的合成路线图

通常合成环形中间产物的产率非常低, Hocker 等近年来详细研究了这些环形中间产物的合成方法 (Jorres 等, 1998)。他们将 N-(α -羟基酰基)-氨基酸乙酯通过环化反应制备得到了多种取代的吗啉二酮, 且具有很高的产率。然而, 在有乳酸片段存在的情况下很难得到具有光学纯度的单体, 且在环化过程中乳酸基团上的次甲基碳原子易发生外消旋作用。应用上述方法, 可以制备得到多种含取代基团的

吗啉-2,5-二酮。

众所周知,在生物活性物质的作用下,自然界中可以产生很多大尺寸的环酯酰胺。例如,在生物细胞膜中,缬安霉素可以作为钾离子的传输机。Robert 等研究了 ϵ -己内酰胺通过酰化以及闭环生成 11 元环的扩环反应 (图 5.12) (Robertz 等, 1999a), 将该环酯酰胺通过聚合制备得到了半结晶性的聚酯肽; 当酰化试剂为 β -烷基取代时, 烷基取代的 11 元环可以继续扩环反应但不能进行开环聚合 (Robertz 等, 1999b)。最近, Fey 等将基于己二酸和 α, ω -氨基醇的聚合物解聚产物进行闭环反应制备了系列环酯酰胺 (Fey 等, 2003b)。用类似的方法, 他们通过解聚反应也制备了基于羟基乙酸和 β -丙氨酸的环酯酰胺 (Rodriguez-Galan 等, 2003)。

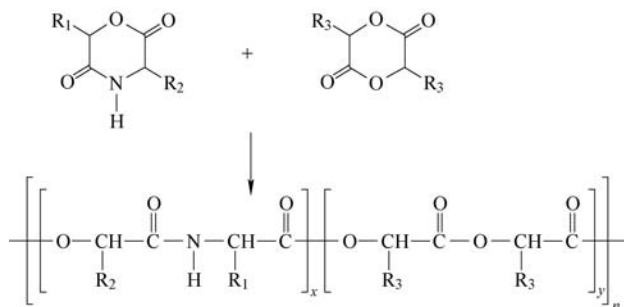


图 5.12 功能化吗啉 2,5-二酮与乳酸或甘醇酸的开环共聚合

[注: $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, CH_3, CH_2CH_3, CH(CH_3)_2$; $R_3 = H, CH_3$ 。如果 R_2 为功能化氨基酸单元, 那么中间的取代基 $(CH_2)_4NHZ$, CH_2COOBz , $(CH_2)_2COOBz$, CH_2SMBz , CH_2OBz 经去保护之后可以得到 $(CH_2)_4NH_2$, CH_2COOH , $(CH_2)_2COOH$, CH_2SH , CH_2OH]

另一个极具挑战性的尝试就是利用含功能基团的单体, 如赖氨酸、天(门)冬氨酸、谷氨酸、半胱氨酸或丝氨酸合成功能化聚酯肽 (int Veld 等, 1992; Ouchi 等, 1996; Barrera 等, 1995; Jorres 等, 1998; int Veld 等, 1992; Ouchi 等, 1993; Wang 和 Feng, 1997; Feng 等, 2002b; Ouchi 等, 1996; int Veld 等, 1992; Ouchi 等, 1998; Tasaka, 2001; John, 1996), 也可以用前面所述的方法合成所需的各种外消旋或光学纯单体。通过中间产物的保护和去保护反应, 可以合成主链上悬挂各种功能基团的聚酯肽聚合物。

5.3.2 聚合物的合成

开环聚合是制备脂肪聚酯, 如聚交酯、聚乙交酯、聚 ϵ -己内酯或其共聚物等, 非常好的一种方法, 利用该方法可以很容易地制备高分子质量的聚合物, 配位催化/引发体系的开发和应用如今也为设计不同结构的聚合物提供了可能 (Stevens 等, 1997)。与环形二元酯的开环聚合类似, 环形酯肽 (吗啉-2,5-二酮及其衍生物) 的开环聚合也是一种制备聚酯肽非常便捷的方法, 且避免了传统的多步合成路线 (Dijkstra 和 Feijen, 2000)。

目前,已经利用开环聚合合成了很多种类的聚酯肽,并研究了这些聚合物的性能;同时也成功开发了应用于乙交酯和乳酸开环聚合的催化剂或催化/引发体系。开环聚合往往在酰基基团的碳氧键上进行。首先利用开环聚合制备的聚酯肽主要含有一个乳酸或羟基乙酸部分和一个甘氨酸、丙氨酸或缬氨酸等氨基酸部分。如果在制备单体的过程中,使用的是L-氨基酸且不考虑乳酸的等规性,那么由6-甲基取代的吗啉-2,5-二酮单体制备的聚合物呈无定形态。在接近单体熔融温度的条件下,以辛酸亚锡为催化剂可以合成高分子质量的聚合物。但是,在同样的条件下,其相对分子质量($M_w = 2 \times 10^4$)远远低于以辛酸亚锡引发的L-丙交酯本体聚合所得到的聚合物的相对分子质量($M_w = 10^5 \sim 10^6$)。

已经有多位研究者报道了3-或6-烷基取代的吗啉-2,5-二酮的开环聚合(Yonoza-wa等,1985; Samyn和Beylen,1988; Fung,1989),由于较高的聚合温度导致了一些副反应的发生,所以很难得到高分子质量的聚合物(Jorres等,1998)。在由3S,6S-异丙基-6-甲基-吗啉-2,5-二酮开环聚合制备聚(L-缬氨酸-alt-L-乳酸)的过程中,在较低转化率时聚合物的相对分子质量随着转化率的增加而增加,但是在转化率很高时由于聚合物链的碎裂使得其相对分子质量急剧下降。另外一个类似的例子就是制备含氨基乙酸和羟基乙酸单元的聚合物的过程,该反应也是在单体的熔融温度附近进行的(200℃)(int Veld等,1994)。

制备具有规整结构的半结晶性聚酯肽也是一个极具挑战性的尝试。当酯肽中含有羟基乙醇单元时,其手性单体前驱体可以很容易地制备;但是当6位被甲基取代时,只能通过酰胺键的形成进行闭环反应生成对映结构体,且需要涉及很多保护和去保护步骤,且最终的产率很低。将3S-甲基吗啉-2,5-二酮(图5.13)聚合得到半结晶的聚(L-丙氨酸-alt-乙醇酸),其熔融温度为232℃。最近,Jorres等合成了多种烷基取代的吗啉-2,5-二酮,并研究了以辛酸亚锡和乙酰丙酮化锡为催化剂的开环聚合;结果表明,外消旋作用往往发生在羟基酸单元而不是氨基酸单元上(Jorres等,1998)。

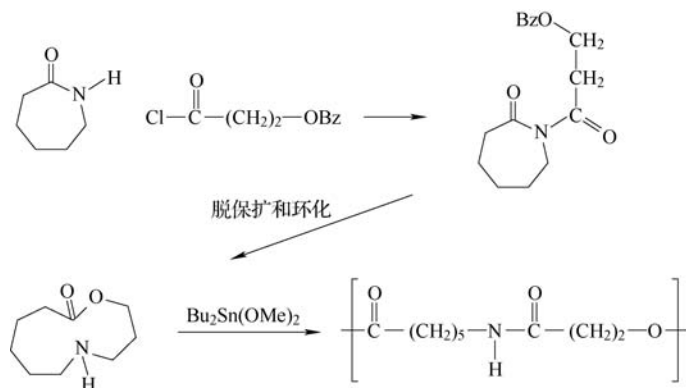


图 5.13 N-酰基-内酰胺的扩环反应及形成的环酯酰胺的开环聚合

前面的研究结果总结如下：在氨基酸单元没有发生外消旋作用时，含有羟基乙酸和手性氨基乙酸单元的聚合物具有规整性和半结晶性；当含有乳酸单元时，在乳酸基的手性碳原子上会发生部分外消旋作用；虽然交替的和立构规整聚酯肽具有半结晶性，但是该类聚合物只能由活化的线性四聚酯肽缩合得到（酯肽高度的成环倾向性使其具有较低的应用价值）。

由不同烷基取代的吗啉-2,5-二酮进行开环聚合成功合成了交替聚酯肽，也开启了一种合成功能化聚酯肽的新途径。利用功能化 α -氨基酸，如 L-天（门）冬氨酸、L-谷氨酸、L-赖氨酸、L-丝氨酸和 L-半胱氨酸等合成吗啉-2,5-二酮的衍生物，提供了一种合成分别具有悬挂羧基、氨基、羟基和巯基基团的生物降解聚合物。已经有多位研究者研究了含功能化基团吗啉-2,5-二酮衍生物的开环聚合反应（int Veld 等，1992；Barrera 等，1995；Jorres 等，1998；Ouchi 等，1993，1996，1998；Tasaka 等，1999，2001；Wang 和 Feng，1997；Feng 等，2002b；John 等，1997），即可以将含保护基团的 α -氨基酸部分引入吗啉-2,5-二酮衍生物，然后将该类单体进行聚合并脱除侧链的保护基团（图 5.13）。

利用功能化聚合物可以继续制备梳型结构聚合物、带电微球、用于组织工程的基质材料、药物控制释放、靶向材料以及交联结构材料等（图 5.14）（John 和 Morita，1999；Ouchi 等，2002a，b，c）。

含有苄基保护的羧酸、苄丙氨酸保护的氨基和 p-甲氧基苄基保护的巯基等吗啉-2,5-二酮衍生物可以在 DMF 中由 N-[(2RS)-溴丙酰基]氨基酸和三乙胺反应得到。含有保护的功能取代基和 6-甲基取代的吗啉-2,5-二酮衍生物不能够进行均聚反应，可能是由于该类单体较低的反应活性所致。然而，这些单体可以和 ϵ -己内酯、DL-丙交酯等共聚合制备侧链含保护基团的聚酯酰胺（int Veld 等，1992）。通过催化加氢反应，可以有效地脱去苄基或苄丙氨酸等保护基团，进而分别得到侧链悬挂羧基和氨基的聚合物。

Ouchi 等首先报道了基于羟基乙酸和保护天（门）冬氨酸的吗啉-2,5-二酮的共聚反应（Ouchi 等，1993，1996），该聚[天（门）冬氨酸-alt-乙醇酸]聚合物的制备是以辛酸亚锡为催化剂，且聚合物具有较高的相对分子质量。类似的，他们也制备了聚（L-谷氨酸-alt-乙醇酸）和聚（L-赖氨酸-alt-乙醇酸）。Wang 和 Feng（1997）报道了聚[天（门）冬氨酸-alt-乙醇酸]聚合物的合成。Morita 报道了 O-苄基保护的 L-丝氨酸-乙醇酸的吗啉-2,5-二酮衍生物的开环均聚反应及其与丙交酯或 ϵ -己内酯的共聚反应。对于共聚物，通过催化加氢几乎可以完全地脱除保护基团，但是对于均聚物就很难完全地将保护基团转化。

将吗啉-2,5-二酮衍生物和其他内酯单体进行共聚合，可以制备多种生物降解聚酯肽，且其性能依赖于共聚物的组分比例，所用的共聚单体包括 p-二氧杂环己酮、交酯、己内酯和乙交酯等（Samyn 和 Van Beylin，1998；int Veld 等，1990；Ouchi 等，1996，1997；Barrera 等，1995）。吗啉-2,5-二酮和 ϵ -己内酯或丙交酯通常生成无规聚合物，其相对分子质量要比环酯肽均聚物的高，但随着吗啉-2,5-二酮投料量的增加

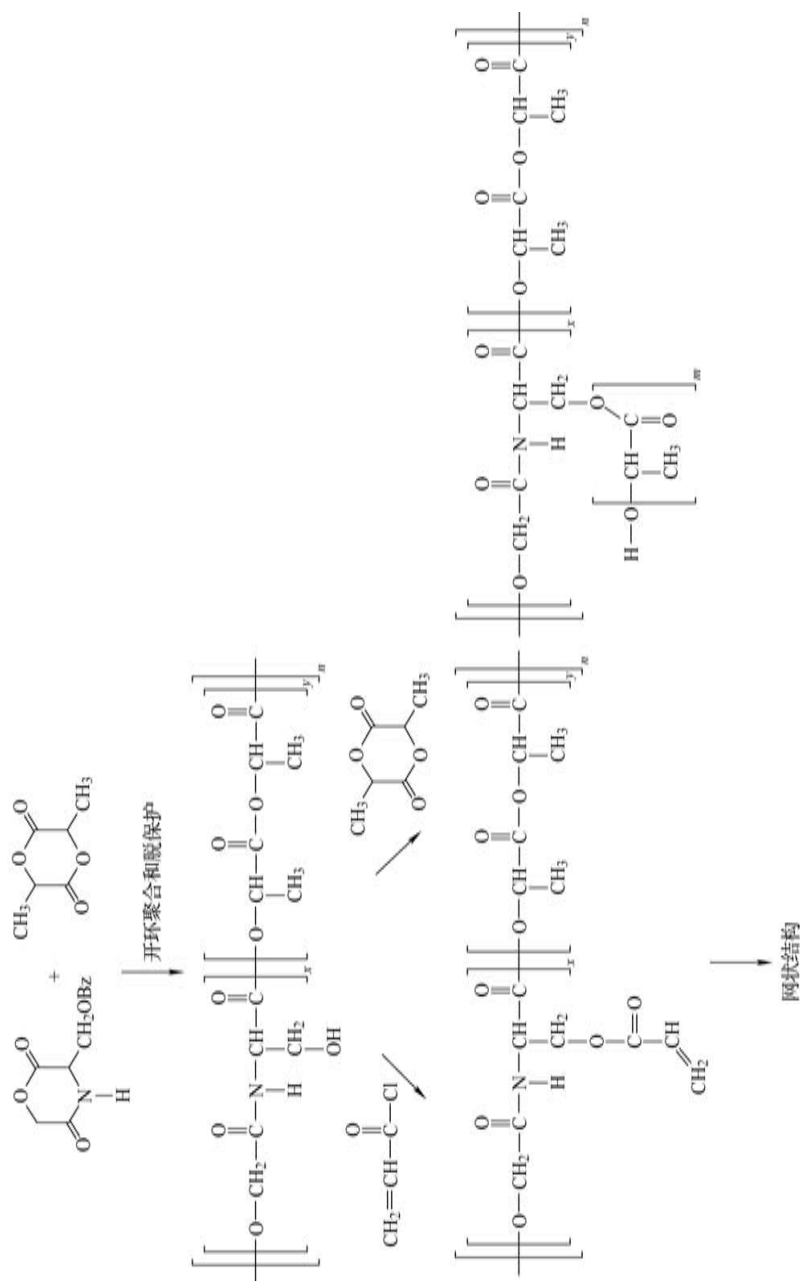


图 5.14 网状和疏型结构聚合物的合成路线

而降低。在多数情况下所得到的聚合物为无定形态, 当其与 L-丙交酯共聚时, 所得聚合物的熔融温度和结晶度随着环形酯肽含量的增加而急剧降低。外消旋作用依赖于所用催化剂/引发剂的类型, 当催化剂为氢化钙时, 氨基酸单元也会产生外消旋化 (Feng 等, 2002a)。内酯和氨基酸环内酸酐单体以辛酸亚锡为催化剂可以合成无规聚酯肽, 这有望开辟一种制备侧链含功能基团聚合物的新途径 (Rypacek 等, 1998)。最近, 文献中也报道了氨基酸 N-羧基-环内酸酐和乳酸的开环聚合反应 (Deng 等, 2002; Liu 等, 2003), 根据所用催化剂/引发剂的种类, 聚合物可以是无规或嵌段结构。例如, 含羟基的聚乙二醇就可被用做大分子引发剂来制备嵌段聚合物 (Feng 等, 2001)。

内酯的酶催化开环聚合是制备脂肪聚酯的一种新方法, 类似的还有 Feng 等首次利用猪胰脂肪酶催化 3-和 6-烷基取代的咪啉-2,5-二酮进行开环聚合。在聚合过程中, 氨基酸单元和羧基单元的碳原子都发生了外消旋作用, 该聚合可能是通过酯键部位的开环反应进行的 (Feng 等, 2000)。直至最近, 越来越多的研究集中在含氨基和酯键的大环单体的合成及其开环聚合反应。同样, 熔融温度的奇偶效应也在这些交替共聚物中得以体现, 同时这也将是对传统聚酯酰胺的一种深入的拓展研究 (Fey 等, 2003a,b)。

特别需要注意的是, 含有 N-烷基取代的氨基酸单元的聚酯肽, 如聚 (N-甲基氨基乙酸-alt-DL-乳酸) 和聚 (N-异丙基氨基乙酸-alt-DL-乳酸) 则不能通过 N-烷基取代咪啉-2,5-二酮单体进行开环聚合得到 (Helder, 1986)。

5.3.3 聚合物的降解过程

最近, 文献中也报道了含酯肽单元的聚酯肽和聚酯酰胺的非酶和酶催化体外降解过程, 被研究的聚合物主要是咪啉-2,5-二酮和对二氧杂环己酮、交酯及 ϵ -己内酯的共聚物。Helder 等研究了氨基乙酸摩尔分数为 5% ~ 25% 的聚 (DL-乳酸-氨基乙酸) 在 pH 值为 7.4 的磷酸缓冲溶液的水解行为 (Helder 等, 1990), 该聚合物降解所产生的羧酸对酯键的降解过程具有自动催化作用。在该聚合物的降解初级阶段, 其降解速率与聚 (DL-乳酸) 的相当, 且聚合物的重量损失主要由所产生齐聚物较强的亲水性所致。实验结果也表明, 当将聚合物移植在鼠背皮下时, 该类聚合物的降解行为与其在体外的降解行为类似 (Schakenraad 等, 1989)。

将酯肽单元嵌入聚对二氧杂环己酮中, 也将加速熔纺单丝的体外及体内的再吸收过程 (Shakaby 和 Koelmel, 1983); 将酯肽单元嵌入聚 ϵ -己内酯或聚交酯中时, 同样也将提高聚合物的降解速率。特殊的是, 含 ϵ -己内酯单元和摩尔质量仅 2% 天 (门) 冬氨酸单元的聚酯肽聚合物具有非常高的降解速率; 然而, 在降解过程中随着酯肽单元含量的减少, 聚己内酯残留物的结晶度也随之提高, 但这也将进一步降低聚合物最后阶段的降解速率 (int Veld 等, 1993; Shirahama 等, 2002)。

Ouchi 等分别研究了在酶存在和不存在的情况下, 含有乙内酰基、赖氨酰基、天冬氨酰基、谷氨酰基和胱氨酰残基的交替聚酯肽的降解过程 (Ouchi 等, 1993,

1996, 1997, 2002a)。结果表明, 特定的酶的存在可以加速主链上酯键的断裂并进而提高交替聚酯酰胺的降解速率; 同样, 基于聚交酯的具有较低酯酰胺含量的聚合物也有类似的降解过程。降解速率的提高不仅归因于酶促降解的专一性, 也是由于降解过程中聚合物结晶度的降低所致。在最近的一篇文献报道中, Ouchi 等将丝氨酸单元引入聚交酯中, 并利用聚合物链上的自由羟基引发交酯的开环聚合制备得到支化聚合物。结果表明, 这类聚合物由于较多端基结构的存在使其具有非常快的降解速率 (Tasaka 等, 2001)。

5.4 总结

通过总结聚酯酰胺的合成方法与其性能, 我们意识到要达到一定的应用目的, 需要综合聚合物优良的力学性能和物理性能、低廉的价格、安全的生产和加工过程以及可控的降解过程, 同时还要进一步深入研究该类聚合物的合成。所使用的方法可能涉及聚合物的后修饰和设计合成新型的聚合物等。脂肪聚酯酰胺通过结构中的氢键作用使其具有特定的性能, 并有望在应用领域中满足一定的需求。不同于可降解的脂肪聚酯, 聚酯酰胺具有优异的力学性能和物理性能; 而聚酰胺虽然具有很好的力学性能, 但该聚合物不具备生物降解性能。所以, 聚酯酰胺聚合物将酯键和酰胺基结合起来, 就使得聚合物同时具有优异的应用性能和生物降解性能。

将环酯酰胺通过开环聚合制备的聚合物可以应用在生物医药领域, 如组织工程和药物释放方面。将功能化氨基酸单元嵌入聚合物链也可以设计一类具有特殊性能的新型材料, 但是非毒性引发体系引发的可控聚合仍需进一步的研究。含酯键和酰胺基的大环单体的开环聚合也是设计具有特定结构和可进一步修饰聚酯酰胺聚合物的一种新方法。此外, 通过深入研究特定结构聚合物的降解过程, 可以进一步确立聚合物的结构、形态和生物降解性能之间的关系, 特别是在可控的标准条件下进行比较研究具有非常重要的意义。

5.5 附加信息

Okada 等发表了一篇关于聚酯酰胺生物降解聚合物的化学合成方法的综述, 有关聚合物降解过程的描述可参考 Domb (1997) 等的著作。

5.6 参考文献

- [1] Aharoni S M (1988), 'Hydrogen-bonded highly regular strictly alternating aliphatic aromatic liquid-crystalline poly(ester amides)', *Macromolecules*, 21 (7), 1941–1961.
- [2] Alla A, Rodríguez-Galán A, Martínez de Ilarduya A, Muñoz-Guerra S (1997), 'Degradable poly(ester amide)s based on L-tartaric acid', *Polymer*, 38 (19), 4935–4944.
- [3] Alla A, Rodríguez-Galán A, Muñoz-Guerra S (2000), 'Hydrolytic and enzymatic

- degradation of copoly(ester amide)s based on L-tartaric and succinic acids', *Polymer*, 41 (19), 6995–7002.
- [4] Andini, S (1988), 'Synthesis of block poly(ester amide)s containing biodegradable poly(L,L-lactide) segments, *Macromol. Rapid commun.*, 9, 119–124.
- [5] Arabuli N, Tsitlanadze G, Edilashvili L, Kharadze D, Gogvadze T, Beridze V, Gomurashvili Z, Katsarava R (1994), 'Heterochain polymers based on natural amino acids: Synthesis and enzymatic hydrolysis of regular poly(ester amide)s based on bis(L-phenylalanine) alkylene diesters and adipic acid', *Macromol. Chem. and Phys*, 195(6), 2279–2289.
- [6] Armelin E, Paracuellos N, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (2001), 'Study on the degradability of poly(ester amide)s derived from alpha-amino acids glycine, and Lalanine containing a variable amide/ester ratio', *Polymer*, 42 (19), 7923–7932.
- [7] Asin L, Armelin E, Montane J, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (2001), 'Sequential poly(ester amide)s based on glycine, diols and dicarboxylic acids: Polyesterification versus interfacial polyamidation', *J. Pol. Sci.: Part A: Chemistry*, 39 (24), 4283–4293.
- [8] Barrera D A, Zylstra E, Lansbury P T, Langer R (1995) 'Copolymerization and degradation of poly(lactic acid-co-lysine)' *Macromolecules*, 28 (2), 425–432.
- [9] Barrows T H (1980), 'Synthetic absorbable surgical devices of polyester amides and process for making them', Patent 03-12-1980, EP 030822.
- [10] Barrows T H, Johnson J D, Gibson S J, Grussing D M (1986), 'The design and synthesis of bioabsorbable poly(ester-amides)', in *Polymers in medicine II*, New York, Plenum, 85–90.
- [11] Barrows T H, Horton V L (1988), 'Comparison of bioabsorbable poly(ester-amide) monomers and polymers *in vivo* using radiolabeled homologs', Conference, progress in biomedical polymers, Los Angeles.
- [12] Barrows T H (1992), 'Bioabsorbable poly(esteramide) and method for making same', Patent USA US 9210352.
- [13] Bera S, Jedlinski Z (1992), 'Block segmented polymer, 2. Studies on the thermal and mechanical-properties of poly(amide ester)-ester copolymer', *Polymer*, 33 (20), 4331–4336.
- [14] Bera S, Jedlinski Z (1993a), 'Block/segmented polymers, 3. Biodegradability of (amide-ester)- ester copolymer: a preliminary-study' *Polymer*, 34 (16), 3545–3547.
- [15] Bera S, Jedlinski Z (1993b), 'Block segmented polymers: a new method of synthesis of copoly(amide-ester) ester polymer', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 31 (3), 731–739.
- [16] Botines E, Franco L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (2002a), 'Crystallisation kinetics of PGBG4: A sequential poly(ester amide) derived from glycine, 1,4-butanediol and adipic acid', *J. Pol Sci.: Part B: Polymer Physics*, 41 (9), 903–912.
- [17] Botines E, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (2002b), 'Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 1,6-aminohexanoic acid: characterisation and degradation studies', *Polymer*, 43 (23), 6073–6084.
- [18] Brandt K, Latawiec T (1989), 'Reactions of beta-propiolactone with aliphatic diamines: a useful method for synthesis of dihydroxyamide functional oligomers' *Bull. Pol. Acad. Sci.-Chem*, 37 (3-4), 141–145.
- [19] Castaldo L, de Candia F, Maglio G, Palumbo R, Strazza G (1982), 'Synthesis and physico-mechanical properties of aliphatic polyesteramides', *J. Appl. Pol. Sci.*, 27 (5), 1809–1822.
- [20] Castaldo L, Corbo P, Maglio G, Palumbo R (1992), 'Synthesis and preliminary characterisation of polyesteramides containing enzymatically degradable amide bonds', *Pol. Bull.*, 28, 301–307.

- [21] Chen X, Gonsalves J A, Cameron J A (1993), 'Further studies on biodegradation of aliphatic poly(ester amide)s', *J. Appl. Pol. Sci.* 50 (11), 1999–2006.
- de Candia F, Maglio G, (1982), 'Synthesis and characterisation of alternating polyesteramides', *Pol. Bull.*, 8, 109–116.
- [22] de Simone V, Maglio g, Palumbo R, Scardi V (1992), 'Synthesis, characterisation, and degradation of block poly(ester amide)s containig poly(L-lactide) segments', *J. Appl. Pol. Sci.*, 46 (10), 1813–1820.
- [23] Deng X, Liu Y, Yuan M (2002), 'Study on biodegradable polymer, 3. Synthesis and characterization of poly(DL-lactic acid)-co-poly(ethylene glycol)-co-poly(L-lysine) copolymer', *Eur. Pol. J.*, 38 (7), 1435–1441.
- [24] Dijkstra P J, Feijen J (2000), 'Synthetic pathways to polydepsipeptides' *Macromol. Symp.*, 153, 67–76.
- [25] Domb A J, Kost J, Wiseman D M (1997), *Handbook of Biodegradable Polymers*, London, Harwood.
- [26] Fan Y, Kobayashi M, Kise H (2001), 'Synthesis and specific biodegradation of novel polyesteramides containing amino acid residues' *J. Pol. Sci. Part A – Polymer Chemistry*, 39 (9), 1318–1328.
- [27] Fan Y, Kobayashi M, Kise H (2002), 'Synthesis and biodegradation of poly(ester amide)s containing amino acid residues: The effect of the stereoisomeric composition of L- and D-phenylalanines on the enzymatic degradation of the polymers', *J. Pol. Sci. Part A – Polymer Chemistry*, 40 (3), 385–392.
- [28] Feng Y, Klee D, Keul H, Höcker H (2000), 'Lipase-catalyzed ring-opening polymerization of morpholine-2, 5-dione derivatives: A novel route to the synthesis of poly(ester amide)s', *Macromol. Chem. Phys.*, 201 (18), 2670–2675.
- [29] Ferré T, Lourdes F, Rodríguez-Galán A, Puiggalí, J (2003), 'Poly(ester amide)s derived from 1,4-butanediol, adipic acid and 6-aminohexanoic acid. Part II composition changes and fillers' *Polymer*, 44 (20), 6139–6152.
- [30] Fey T, Hölscher M, Keul H, Höcker H (2003a), 'Alternating poly(ester amide)s from succinic anhydride and amino alcohols: synthesis and thermal characterisation', *Pol. Int.*, 52 (10), 1625–1632.
- [31] Fey T, Keul H, Höcker H (2003b), 'Interconversion of alternating poly(ester amide)s and cyclic ester amides from adipic anhydride and alpha, omega-amino alcohols', *Macromol. Chem. Phys.* 204 (4), 591–599.
- [32] Fung F-N (1989), Eur. Pat. Appl. EP 322154, Pfizer Inc., invs: Fung F-N, Glowaky R C.
- [33] Gomurashvili Z, Kricheldorf H R, Katsarava R (2000), 'Amino acid based bioanalogous polymers: Synthesis and study of new poly(ester amide)s composed of hydrophobic amino acids and dihydroxitoles', *J. Mat. Sci.: Pure Applied Chemistry*, A37 (3), 215–227.
- [34] Gonsalves K E, Chen X, Cameron J A (1992), 'Degradation of nonalternating poly(ester amide)s', *Macromolecules*, 25 (9), 3309–3312.
- [35] Goodman I, Rodriguez M T (1996), 'Copolyesteramides, 9. Random 6-iminohexanoyl 12-oxydodecanoyl copolyesteramides', *Macromol. Chem. Phys.*, 197 (3), 881–894.
- [36] Goodman I, Rodriguez M T (1999), 'Copolyesteramides, 10. Enzymatic degradation of 6-iminohexanoyl/12-oxydodecanoyl copolyesteramides', *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (4), 881–894.
- [37] Goodman I, Sheahan R J (1990a), 'Copolyesteramides, 5. Hexamethylene Adipamide Hexamethylene Adipate Random and Ordered Copolymers – Preparation and General-Properties', *Eur. Polym. J.*, 26 (10), 1081–1088.
- [38] Goodman I, Sheahan R J (1990b), 'Copolyesteramides, 6. Hexamethylene Adipamide Hexamethylene Adipate Random and Ordered Copolymers – Molecular Aspects', *Eur. Polym. J.*, 26 (10), 1089–1095.

- [39] Goodman I, Vachon R N (1984a), 'Copolyesteramides, 2. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone – Preparation and general properties', *Eur. Polym. J.*, 20 (6), 529–537.
- [40] Goodman I, Vachon R N (1984b), 'Copolyesteramides, 3. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone – Crystalline character and mechanical properties', *Eur. Polym. J.*, 20 (6), 539–547.
- [41] Goodman I, Vachon R N (1984c), 'Copolyesteramides, 4. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone – Molecular and chain structure', *Eur. Polym. J.*, 20 (6), 549–557.
- [42] Goodman I, Valavanidis A (1984), 'Copolyesteramides, 1. Anionic copolymers of ϵ -caprolactam with ϵ -caprolactone', *Eur. Polym. J.*, 20 (3), 241–247.
- [43] Han S, Kim B-S, Kang S-W, Shirai H, Im S S (2003), 'Cellular interactions and degradation of aliphatic poly(ester amide)s derived from glycine and/or 4-amino butyric acid', *Biomaterials*, 24 (20), 3453–3462.
- [44] Helder J, Kohn F E, Sato S, van den Berg J W, Feijen J (1985), 'Synthesis of poly[oxyethylenecarbonylimino-(2-oxyethylene)] [poly(glycine-D,L-lactic acid)] by ring-opening polymerization', *Macromol. Rapid Commun.*, 6 (1), 9–14.
- [45] Helder J, Kohn F E, Sato S, van den Berg J W, Feijen J (1986), 'Synthesis of polydepsipeptides by ring-opening polymerization', in *Biological and biomechanical performance of biomaterials*, eds Crystal P, Meunier, A, Lee AJC, Elsevier, Amsterdam, p 245.
- [46] Helder J, Dijkstra P J, Feijen J (1990), 'In vitro degradation of glycine/DL-lactic acid copolymers', *J. Biomed. Mat. Res.*, 24, 1005–1023.
- [47] in't Veld P J A, Dijkstra P J, van Lochem J H, Feijen J (1990), 'Synthesis of alternating polydepsipeptides by ring-opening polymerization of morpholine-2,5-dione derivatives', *Macromol. Chem. Phys.*, 191 (8), 1813–1825.
- [48] in't Veld P J A, Dijkstra P J, Feijen J (1992), 'Synthesis of biodegradable polyesteramides with pendant functional groups', *Macromol. Chem. Phys.*, 193 (11), 2713–2730.
- [49] in't Veld P J A, Dijkstra P J, Feijen J (1993), 'In-vitro degradation of polyesteramides containing poly(ϵ -caprolactone) blocks', *Clinical Materials*, 13, 143–147.
- [50] in't Veld P J A, Shen Z-R, Takens G A J, Dijkstra P J, Feijen J (1994), 'Glycine/Glycolic acid based copolymers', *J. Pol. Sci.*, 32 (6), 1063–1069.
- [51] John G, Morita M (1999), 'Synthesis and characterization of photo-cross-linked networks based on L lactide/serine copolymers', *Macromolecules*, 32 (6), 1853–1858.
- [52] John G, Tsuda S, Morita M (1997), 'Synthesis and modification of new biodegradable copolymers: Serine/glycolic acid based copolymers', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry* 35 (10), 1901–1907.
- [53] Jörres V, Keul H, Höcker H (1998), 'Aminolysis of α -hydroxy acid esters with α -amino acid salts: first step in the synthesis of optically active 2,5-morpholinediones', *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (5), 825–833.
- [54] Kaczmarczyk B (1998), 'FTIR study of hydrogen bonds in aliphatic polyesteramides', *Polymer*, 39 (23), 5853–5860.
Kaczmarczyk B, Sek D (1995), 'Hydrogen bonds in poly(ester amide)s and their model compounds', *Polymer*, 36 (26), 5019–5025.
- [55] Katayama S, Murakami T (1976), 'Synthesis of alternating polyamide esters by melt and solution polycondensation of N,N'-di(6-hydroxycaproyl) diamines and N-6-hydroxycaproyl aminoalcohol with terephthalic and adipic dimethyl esters and dichlorides', *J. Appl. Pol. Sci.*, 20 (4), 975–994.
- [56] Katayama S, Horikawa H, Ito Y, Gomyo N, Obuchi Y (1971), 'Synthesis of alternating polyamideurethanes by reacting diisocyanates with N,N'-di-(6-hydroxy-caproyl)-alky-

- lenediamines and N-hydroxy-alkyl-6-hydroxycaproamide', *J. Appl. Pol. Sci.*, 15 (4), 775–796.
- [57] Katsarava R, Beridze V, Arabuli N, Kharadze D, Chu C C, Won C Y (1999), 'Amino acid based bioanalogous polymers: Synthesis and study of regular poly(ester amide)s based on bis(amino acid) alkylene diesters and aliphatic dicarboxylic acids', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 37 (4), 391–407.
- [58] Kawasaki N, Nakayama A, Maeda Y, Hayashi K, Yamamoto N, Aiba S (1998), 'Synthesis of a new biodegradable copoly(ester)amide: poly(L-lactic acid-coepsilon-caprolactam)', *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (11), 2445–2451.
- [59] Lee S Y, Park J W, Yoo Y Y T, Im S S (2002), 'Hydrolytic degradation behaviour and microstructural changes of poly(ester-co-amide)s', *Pol. Deg. Stab.*, 78 (1), 63–71.
- [60] Liu Y, Yuan M, Deng X (2003), 'Study of biodegradable polymers: synthesis and characterization of poly(DL-lactic acid-co-L-lysine) random copolymer', *Eur. Pol. J.*, 39 (5), 977–983.
- [61] Montané J, Armelin E, Asín L, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (2002), 'Comparative degradation data of polyesters and related polyesteramides derived from 1,4 butanediol, sebacic acid and amino acids', *J. Appl. Pol. Sci.*, 85 (9), 1815–1824.
- [62] Nagata M (1999), 'Synthesis and enzymatic degradation of poly(ester amide) stereocopolymers derived from alanine', *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (9), 2059–2064.
- [63] Okada M (2002), 'Chemical synthesis of biodegradable polymers', *Prog. Polym. Sci.*, 27, 87–133.
- [64] Okada M, Yamada M, Yokoe M, Aio K (2001), 'Biodegradable polymers based on renewable resources V: Synthesis and biodegradation behavior of poly(ester amide)s composed of 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol, amino acid and aliphatic dicarboxylic acid units', *J. Appl. Pol. Sci.*, 81 (11), 2721–2734.
- [65] Ouchi T, Shiratani M, Jinno M, Hirao M, Ohya Y (1993), 'Synthesis and enzymatic hydrolysis of polydepsipeptides with functionalized pendant groups', *Macromol. Rapid Commun.*, 14 (12), 825–831.
- [66] Ouchi T, Nozaki T, Okamoto Y, Shiratani M, Ohya Y (1996), 'Synthesis of poly-[(glycolic acid)-alt-(L-aspartic acid)] and its biodegradation behavior *in vitro*', *Macromol. Chem. Phys.*, 197 (6), 1823–1833.
- [67] Ouchi T, Nozaki T, Ishikawa A, Fujimoto I, Ohya Y (1997), 'Synthesis and enzymatic hydrolysis of lactic acid-depsipeptide copolymers with functionalized pendant groups', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 35 (2), 377–383.
- [68] Ouchi T, Seike H, Nozaki T, Ohya Y (1998), 'Synthesis and characteristics of polydepsipeptide with pendant thiol groups' *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 36(8), 1283–1290.
- [69] Ouchi T, Miyazaki H, Arimura H, Tasaka F, Hamada A, Ohya Y (2002a), 'Synthesis of biodegradable amphiphilic AB-type diblock copolymers of lactide and depsipeptide with pendant reactive groups', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 40 (9), 1218–1225.
- [70] Ouchi T, Miyazaki H, Arimura H, Tasaka F, Hamada A, Ohya Y (2002b), 'Formation of polymeric micelles with amino surfaces from amphiphilic AB-type diblock copolymers composed of poly(glycolic acid lysine) segments and polylactide segments', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 40 (10), 1426–1432.
- [71] Ouchi T, Toyohara M, Arimura H, Ohya Y (2002c), 'Preparation of poly(L-lactide)-based microspheres having a cationic or anionic surface using biodegradable surfactants', *Bio-macromolecules*, 3 (5), 885–888.
- [72] Paredes N, Rodríguez-Galán A, Puiggali J, Peraire C (1998a), 'Studies on the biodegradation and biocompatibility of a new poly(ester amide) derived from L-alani-

- ne', *J. Appl. Pol. Sci.*, 69 (8), 1537–1549.
- [73] Paredes N, Rodríguez-Galán A, Puiggali J (1998b), 'Synthesis and characterisation of a family of biodegradable poly(ester amide)s derived from glycine', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 36 (8), 1271–1282.
- [74] Paredes N, Casas M T, Puiggali J, Lotz B (1999), 'Structural data on the packing of poly(ester amide)s derived from glycine, hexanediol and odd-numbered dicarboxylic acids', *J. Pol. Sci. Part B: Physics*, 37 (17), 2521–2533.
- [75] Paredes N, Casas M T, Puiggali J (2000), 'Packing of sequential poly(ester amide)s derived from diols, dicarboxylic acids, and amino acids', *Macromolecules*, 33 (24), 9090–9097.
- Paredes N, Casas M T, Puiggali J (2001), 'Poly(ester amide)s derived from glycine, even numbered diols, and dicarboxylic acids: consideration of the packing', *Sci. Part B: Physics*, 39 (10), 1036–1045.
- [76] Pérez-Rodríguez A, Alla A, Fernández-Santín J M, Muñoz-Guerra S (2000), 'Poly(ester amide)s derived from tartaric and succinic acids: changes in structure and properties upon hydrolytic degradation', *J. Appl. Pol. Sci.*, 78 (3), 486–494.
- [77] Pivsa-Art S, Nakayama A, Kawasaki N, Yamamoto N, Aiba S (2002), 'Biodegradability study of copoly(ester amide)s based on diacid chlorides, diamines and diols', *J. Appl. Pol. Sci.*, 85 (4), 774–784.
- [78] Qian Z Y, Li S, Zhang H, Liu X B (2003a), 'Synthesis, characterisation and *in vitro* degradation of biodegradable poly(ester amide)s based on lactic acid', *Col. Pol. Sci.*, 281 (9), 869–875.
- [79] Qian Z Y, Li S He Y, Li C, Liu X B (2003b), 'Synthesis and thermal degradation', *Pol. Deg. Stab.*, 81 (2), 279–286.
- [80] Robertz B, Keul H, Höcker H (1999a), 'Synthesis of cyclo(amide-ester)s by ring-expansion of *N*-(acyl)-lactams', *Macromol. Chem. Phys.*, 200(5), 1034–1040.
- [81] Robertz B, Keul H, Höcker H (1999b), 'Polymerization of 3,3-dimethyl-5-aza-1-oxa-cycloundecan-4,11-dione; a mechanistic study', *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (9), 2100–2106.
- [82] Rodríguez-Galán A, Pelfort M, Aceituno J E, Puiggali J (1999), 'Comparative studies on the biodegradability of poly(ester amide)s derived from L- and L,D alanine', *J. Appl. Pol. Sci.*, 74 (9), 2312–2320.
- [83] Rodríguez-Galán A, Fuentes L, Puiggali J (2000), 'Studies on the degradability of a poly(ester amide) derived from L-alanine, 1,12-dodecanediol and 1,12-dodecanedioic acid', *Polymer*, 41 (15), 5967–5970.
- [84] Rodríguez-Galán A, Vera M, Jiménez K, Franco L, Puiggali J (2003), 'Synthesis of poly(ester amide)s derived from glycolic acid and the amino acids: beta-alanine or 4-aminobutyric acid', *Macromol. Chem. Phys.*, 204 (17), 2078–2089.
- [85] Rypáček F, Štefko I, Machová, L Kubies D, Brus J (1998), 'Synthesis of ester-amide copolymers from lactones and N-Carboxyanhydrides', *Polym. Prepr.*, 39 (2), 126–127.
- [86] Samyn C, van Beylen M (1988), 'Polydepsipeptides: ring-opening polymerization of 3-methyl-morpholine-2,5-dione, 3,6-dimethyl-morpholine-2,5-dione and copolymerization thereof with D,L-Lactide', *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 19, 225–234.
- [87] Schakenraad J M, Nieuwenhuis P, Molenaar I, Helder J, Dijkstra P J, Feijen J (1989), '*In vivo* and *in vitro* degradation of glycine/DL-lactic acid copolymers', *J. Biomed. Mat. Res.*, 23, 1271–1288.
- [88] Shakaby S W, Koelmel D F, (1983) Eur. Pat. Appl., EP 86613, Ethicon Inc.
- [89] Shirahama H, Tanaka A, Yasuda H (2002), 'Highly biodegradable copolymers composed of chiral depsipeptide and l-lactide units with favorable physical properties', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 40 (3), 302–316.

- [90] Stapert H R, Dijkstra P J, Feijen J (1998), 'Synthesis and characterization of aliphatic poly(ester-amide)s containing symmetrical bisamide blocks', *Macromol. Symp.*, 130, 91–102.
- [91] Stapert H R, Bouwens A M, Dijkstra P J, Feijen J (1999), 'Environmentally degradable aliphatic poly(ester-amide)s based on short, symmetrical and uniform bisamide-diol blocks, 1 Synthesis and interchange reactions', *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (8), 1921–1929.
- [92] Stapert H R, Dijkstra P J, Feijen J (2000), 'Synthesis of aliphatic poly(ester-amide)s containing uniform bisamide-bisester blocks', *Macromol. Symp.*, 152, 127–137.
- [93] Stevels W M, Dijkstra P J, Feijen J (1997), 'New initiators for the ring-opening polymerization of cyclic esters', *Trends in Polymer Science*, 5 (9), 300–305.
- [94] Sudha J D (2000), 'Synthesis and characterization of hydrogen bonded thermotropic liquid crystalline aromatic-aliphatic poly(ester-amide)s from amide diol', *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 38 (18), 2469–2486.
- [95] Sudha J D, Pillai C K S, Bera S (1996), 'Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(esteramide) prepared through the amido diol route', *J. Polym. Mater.*, 13 (4), 317–328.
- [96] Tasaka F, Miyazaki H, Ohya Y, Ouchi T (1999), 'Synthesis of comb-type biodegradable polylactide through depsipeptide-lactide copolymer containing serine residues', *Macromolecules*, 32 (19), 6386–6389.
- [97] Tasaka F, Ohya Y, Ouchi T (2001), 'Synthesis of novel comb-type polylactide and its biodegradability', *Macromolecules*, 34 (16), 5494–5500.
- [98] Timmermann R, Jardin R, Koch R (1995), 'Thermoplastic processible and biodegradable aliphatic polyesteramides', Germany, 16-03-1995, Number: 4327024.
- [99] Timmermann R, Dujardin R, Koch R (1997), 'Thermoplastic processible and biodegradable aliphatic polyesteramides', USA, 01-07-1997, 5644020.
- [100] Timmermann R, Grigat E, Koch R (1998), 'BAK 1095 and BAK 2195: completely biodegradable synthetic thermoplastics', *Pol. Deg. Stab.*, 59 (1–3), 223–226.
- [101] Villuendas I, Molina I, Regano C, Bueno M, Fernández-Santín J M, Galbis J A, Munoz-Guerra S (1999), 'Hydrolytic degradation of poly(ester amide)s made from tartaric and succinic acids', *Macromolecules*, 32 (24), 8033–8040.
- [102] Villuendas I, Bou J J, Rodríguez-Galán A, Munoz-Guerra S (2001), 'Alternating copoly(ester amide)s derived from aminoalcohols and L-tartaric and succinic acids', *Macro. Chem. Phys.*, 202 (2), 236–244.
- [103] Wang D, Feng X-D (1997), 'Synthesis of Poly(glycolic acid-alt-L-aspartic acid) from a Morpholine-2,5-dione Derivative', *Macromolecules*, 30 (19), 5688–5692.
- [104] Wiegand S, Steffen M, Steger R, Koch R (1999), 'Isolation and identification of micro-organism able to grow on the poly(ester amide) BAK1095' *J. Environ. Pol. Deg.*, 7 (3), 145–155.
- [105] Yonozawa N, Toda F, Hasegawa M (1985), 'Synthesis of polydepsipeptides: ring-opening polymerization of 6-isopropylmorpholine-2,5-dione and 6-isopropyl-4-methylmorpholine-2,5-dione', *Macromol. Rapid Commun.*, 6 (9), 607–611.

第 6 章 热塑性淀粉生物降解聚合物

P J Halley, The University of Queensland, Australia

6.1 前言

生物降解聚合物是一类全新的聚合物材料，生物降解聚合物在特定的环境（如矿化、堆肥、厌氧污泥）和特定的时间内（根据降解标准）由生物酶通过降解反应转化成为微生物体、二氧化碳和水。广泛来说，生物降解聚合物是可持续性聚合物的一个分支，可持续性聚合物被定义为以可持续的方式制备得到的聚合物。这将涉及对可持续性或可再生资源的应用，或者在加工和产品使用过程中对环境安全性的聚合物材料的使用。提高聚合物的可持续性的方法如下：

- 1）重新利用（指聚合物加工过程中初级废料的重新利用）。
- 2）降低用量（指降低单个产品中聚合物的用量）。
- 3）循环利用（指塑料产品的二次回收利用）。
- 4）回收利用（指重新回收废旧塑料中的化学成分或者能量）。
- 5）再生利用/非生物降解（指利用可再生的原料制备非生物降解聚合物，例如由生物油资源制备聚烯烃）。
- 6）再生利用/生物降解（指利用可再生的原料制备生物降解聚合物）。

这些可持续性的方法是聚合物工业中广泛应用到的“4R”循环利用的拓展。这些方法在塑料工业中具有重要的意义，它们的应用不但能降低对环境的危害，而且也使聚合物能够进行长期的循环利用。

生物降解聚合物也可以进一步分为两大类：可再生生物降解聚合物和不可再生生物降解聚合物。可再生生物降解聚合物的本质就是在聚合物的生产过程中应用到了可再生资源（如植物产品），而不是不可再生资源（如石油）。显然，长期的研究工作应该集中在生物降解聚合物方面，而基于石油化工原料的生物降解聚合物的初期研究工作，将对这些可再生生物降解聚合物的研究具有很重要的指导意义。通常，生物降解聚合物可以根据原料来源进行分类。表 6.1 总结了生物降解聚合物的类型。

表 6.1 生物降解聚合物的类型

原料聚合物	原料类型	优 点	缺 点	潜在应用	供 应 商
淀粉	可再生	价格低廉，生物降解速率较高	较差的力学性能，较好的亲水性	发泡薄膜和包装袋，铸模器件	Novmont (Materbi) Plastic Technologies (Plantic) Rodenberg (Solanyl) Biotec (Bioplast) National Starch (ECO-FOAM)

(续)

原料聚合物	原料类型	优 点	缺 点	潜在应用	供 应 商
聚 羟 基 烷 酸 酯 (PHA)	可再生	生物降解 速率较高, 具 有 水 稳 定性	价格高昂	铸模器件	Biomer (Biomer) Metabolix P&G
纤 维 素 和 醋酸纤维素	可再生	强度高, 具有水解稳 定性	难以加工, 生物降解性 能较差	复合材料 纤维板	UCB (Natureflex) Mazzucchelli (Bioceta)
脂肪酸 (甘 油 三 酸 酯 油 基) 聚合物	可再生	强度高	具有脆性, 生物降解性 能较差	复合材料、 粘合剂、增 容剂	Dow UDelaware (Research)
木 质 素 聚 合 物	可再生	强度高	具有脆性, 生物降解性 能较差	复合材料、 粘合剂、增 容剂	Borregard (Lignopol)
胶 原 质 / 胶 质 聚 合 物	可再生	强度高	具有不可 加工性	薄膜	
聚 乳 酸 (PLA)	可再生 和不可再 生性	强度高	具有脆性	注模成纤	Cargill-Dow (Natureworks) Boehringer
聚 乙 醇 酸 (PGA)	不可再 生性	强度高	具有脆性 和水溶性	纤 维 缝 合 线	Davis and Greck Ethicon
聚 己 内 酯 (PCL)	不可再 生性	具有水解 稳定性	具有较低 的熔点	堆肥袋、 冷冻包装袋	Solvay (Capa)
聚 乙 烯 醇 (PVOH)	不可再 生性	具有较好 的阻隔性能	生物降解性 能较差, 具有 水溶性		
合成聚酯	不可再 生性	强度高, 具有较好的 加工性	价格相对 较高	薄膜、铸 模器件	BASF (Ecoflex) Showa (Bionolle) Dupont (Biomax) IRE Polymers Eastman (East- ar Bio)

由上表可知, 目前已经发展了很多种类的生物降解聚合物, 不仅促进了生物降解聚合物的发展, 而且也有利于开发各种聚合物合金、共混物以及活性增容体系, 进而将各种聚合物的性能综合利用。一般情况下, 需要权衡生物降解塑料的生产成本和材料的性能。例如, 传统的淀粉可再生生物降解聚合物虽然价格低廉, 但是却具有较差的可加工性和最终产品性能; 传统的不可再生合成聚合物非常易于加工且具有优异的性能, 但是高昂的价格限制了其应用。因此, 将淀粉和合成聚合物以合金或共混的形式可以制备一类新型的生物降解聚合物, 可以将不同的性能进行优化组合, 进而拓宽这些生

物降解聚合物的应用领域和市场。本章将重点介绍价格低廉的热塑性淀粉生物降解聚合物材料的发展，在此之前将首先介绍有关淀粉的研究背景。

6.2 淀粉的性能

淀粉主要是光合组织、植物种子及根茎内的一种贮存材料，自然界中的淀粉通常为不溶于水的颗粒状结构。颗粒状的淀粉主要由两种形式的多糖组成，即直链淀粉和支化淀粉以及少量的脂质和蛋白质。由于植物来源不同，使淀粉具有不同的光合作用合成机理、分子结构、形状、尺寸、组成以及其他宏观尺寸，因此淀粉最终的加工工艺及性能，就和淀粉的种类、淀粉颗粒的结构、淀粉大分子链的结构以及宏观的形态相关。

6.2.1 淀粉的种类

不同种类的淀粉通常具有不同的颗粒尺寸、颗粒粒径分布、颗粒结构、淀粉组成、分子链的尺寸、直链淀粉和支化淀粉的支化度等。最近，利用基因工程方面的研究成果，人们开发了以代谢方法制备淀粉材料的工艺。图 6.1 是 Rahamn 等 (2000) 利用小麦胚乳合成淀粉的路线示意图。

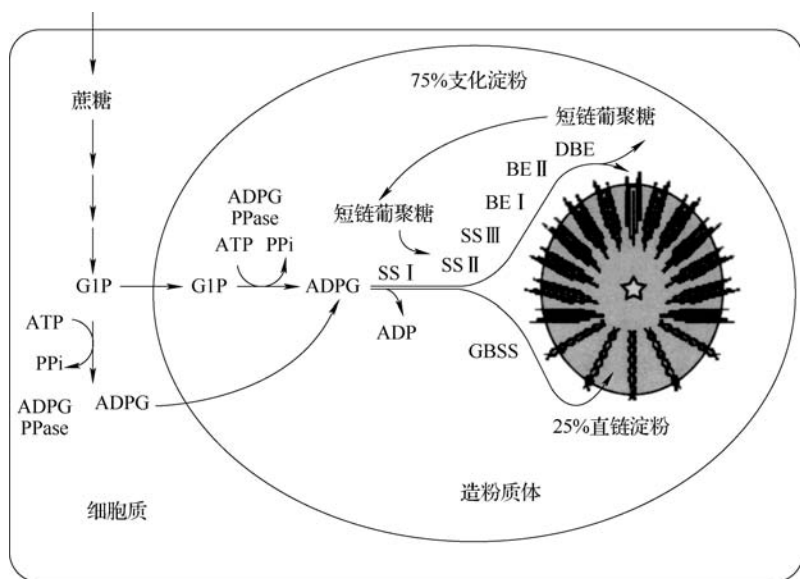


图 6.1 谷物中淀粉的生物合成示意图

直链淀粉和支链淀粉是 ADPG 的葡萄糖残基和已经存在的淀粉分子非还原端的加成反应产物。伸展的淀粉聚合物链在支化酶和脱支酶的共同作用下生成支化结构的淀粉，直链淀粉和支化淀粉的比例可以通过 GBSS 蛋白质（颗粒结合淀粉合成酶）

进行控制，编码基因 BEI（支化酶）、BEII、SSI（淀粉合成酶）、SSII、SSIII 和 DBEs（脱支酶）的突变也将影响到支化淀粉的结构。因此，通过研究淀粉生物合成中的基因，可以预知由特定生物合成或生物技术改性的淀粉结构和分子组成。

6.2.2 淀粉颗粒的多样性

表 6.2 列出了不同植物来源淀粉颗粒的形态。很明显，每种类型的淀粉颗粒中都包含了各种不同尺寸和组成的大分子（包括直链淀粉和支化淀粉），这也将影响到最终的淀粉大分子结构和淀粉塑料的形态。

表 6.2 不同植物来源淀粉颗粒的形状、尺寸及大分子链组成（Blanchard，1987）

种 类	形 状	直链淀粉			支化淀粉	
		直径/um	含量	聚合度	碘结合常数	聚合度
谷类						
燕麦	扁豆形、多面体形	5 ~ 15	27	1, 300	0.211	20
小麦		2 ~ 38	26 ~ 31	2, 100	0.905	19 ~ 20
玉米		5 ~ 25	28	940		25 ~ 26
直链玉米	多面体形		52 ~ 80	1, 300	0.11	23
糯玉米			0 ~ 1			20 ~ 22
栗子	多面体形、球形	4 ~ 12	22 ~ 29	1, 850	0.591	26
大麦	扁豆形	2 ~ 5				
水稻	多面体形	3 ~ 8				
黑麦	扁豆形	12 ~ 40	28			26
高粱	多面体形、球形	4 ~ 24	21 ~ 34			
豆类						
蚕豆	球形、椭圆形	17 ~ 31	32 ~ 34	1, 800	1.03	23
滑粒豌豆	简单肾形	5 ~ 10	33 ~ 35	1, 300	1.66	26
皱粒豌豆	复合肾形	30 ~ 40	63 ~ 75	1, 100	0.91	27
根茎类						
木薯	半球形、球形	5 ~ 35	17	3, 200	1.06	24
土豆	椭圆形	15 ~ 1000	23		0.58	

6.2.3 淀粉的大分子结构

淀粉的大分子结构主要包括直链淀粉和支化淀粉。直链淀粉主要是由（1→4）连接的 α-D-葡萄糖吡喃糖基单元和少量的（1→6）连接的支化侧链组成的线性结构（图 6.2）。通常直链淀粉的分子质量范围为 10⁵ ~ 10⁶ g/mol（Buleon，1998；Roger，1996）。

支化淀粉主要是由 α-D-葡萄糖吡喃糖基单元的（1-4）连接和支化点（1-6）连接组成的高度支化结构。支化淀粉由上百个被（1-6）连接起来的（1-4）短链连接 α-D-葡萄糖吡喃糖单元组成（图 6.3）。支化淀粉有别于传统的合成聚合物，其具有非常大的分子质量（10⁶ ~ 10⁸ g/mol）和支化度（Thompson，2000），且支化淀粉的支化点

在分子链上呈无规分布 (Parker 和 Ring, 1998; Thompson, 2000)。

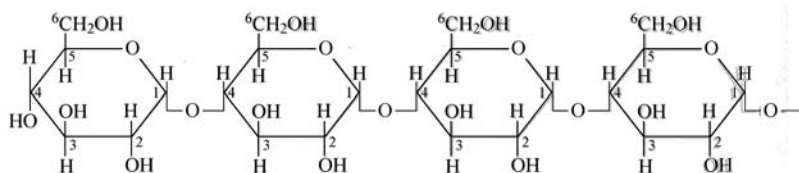


图 6.2 直链淀粉的结构

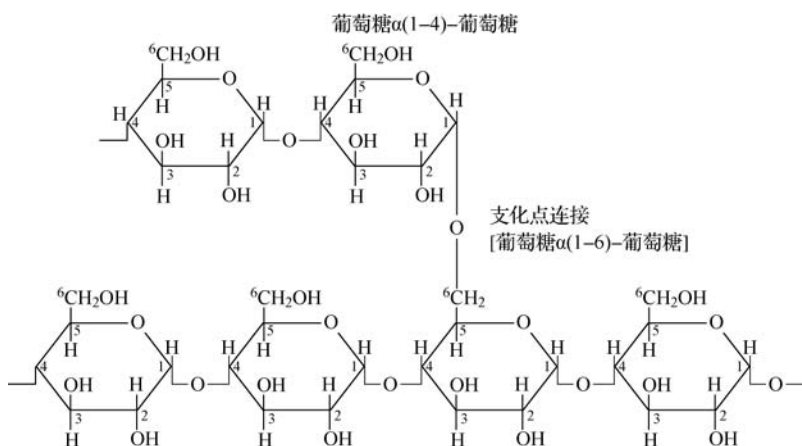


图 6.3 支化淀粉的结构

根据侧链连接在主链上的方式, 通常将支化淀粉中的连接组合分为 A、B、C 三种方式, 这个概念首先是由 Peat (1952) 提出来的, 图 6.4 所示为示意图。外层的 A 链通过葡萄糖单元上 C₆ 还原基团与内层的 B 链以内醚糖形式连接, B 链可以看做是含有支链的支链。每个分子链上的 C 链也含有支链, 但该链上还有一个还原性端基 (Buleon 等, 1998)。

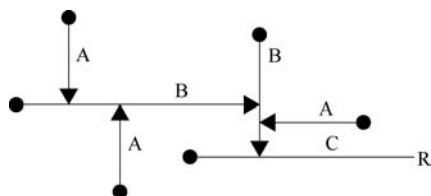


图 6.4 支化淀粉中链的连接方式 (Peat 等, 1952)

6.2.4 淀粉的结晶性

通过 X 射线衍射谱图可以观察到淀粉具有三种结晶形态 (图 6.5), A 类为玉米、小麦和大米等谷物等淀粉; B 类为土豆和西谷米等根茎类淀粉; C 类结晶形态介于 A 类和 B 类之间, 通常是豆类和其他根茎类淀粉 (Blanshard, 1987; French, 1984)。另外一种结晶形态是 Vh 型, 它由直链淀粉与脂肪酸、甘油一酸酯络合形成。

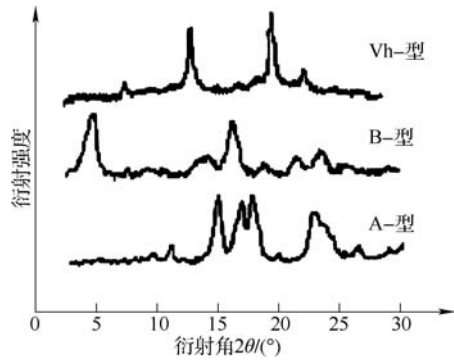


图 6.5 A-型、B-型和 Vh-型淀粉的 X 射线衍射图

6.2.5 淀粉的织态结构

将淀粉经酸和酶水解之后，可以研究淀粉颗粒内部的织态结构（Parker 和 Ring, 1998；Bulcon 等，1998），图 6.6 是已经被广泛认可的淀粉内部织态结构的示意图（Jenkins 和 Donald, 1995）。

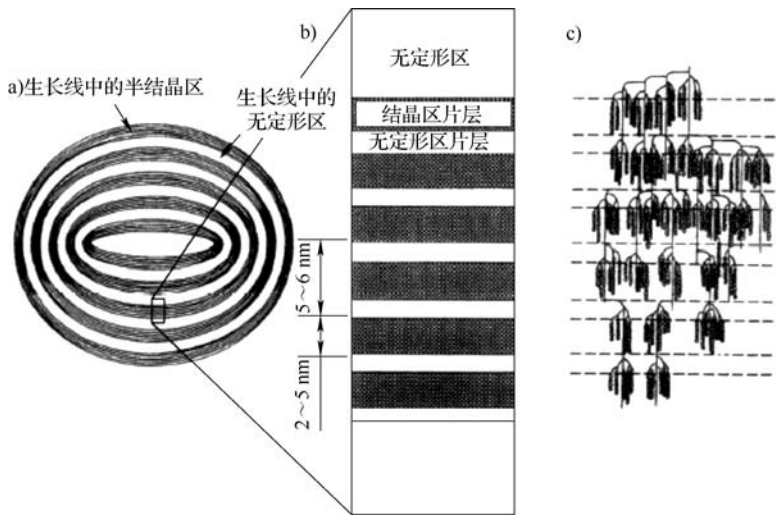


图 6.6 淀粉颗粒结构的代表性示意图（Jenlans 和 Donald, 1995）

- a) 单粒结构，由交替的无定形和半结晶结构组成的生长环
- b) 内部结构的放大示意图
- c) 目前广为认可的支化淀粉中半结晶生长环的簇状结构

从这些研究结果可以看出，淀粉颗粒内部同时含有 120 ~ 400nm 的无定形区和层状或环形半结晶区的交替存在（Blanshard, 1987；Buleon 等，1998）。其中，环形半结晶区由交替的无定形区和片层结晶区组成，一个无定形区和一个片层结晶区的总尺寸约为 9 ~ 10nm（Jenkins 和 Donald, 1995；Donald 等，2001）。

通常认为，支化淀粉在颗粒淀粉中组成半结晶区的片层结构，聚合度在 15 ~ 18

的短链形成双螺旋结构并集结成为簇状 (Buleon 等, 1998), 而这些簇状又堆积成为交替的结晶区和无定形区片层共存结构 (Jenkins 和 Donald, 1995)。线性的侧链往往堆积成簇并形成双螺旋结构, 进而形成层状结晶区; 而支化淀粉的支化部分则形成无定形区。尽管目前对支化点之间链段的构象尚无定论, 但是研究结果已经表明支化点并不会导致生成双螺旋结构的缺陷 (Buleon 等, 1998)。

目前对直链淀粉在淀粉颗粒内部和确切的构象尚无定论, 在环形的无定形区域内可以观察到大量直链淀粉的存在 (Jenkins 和 Donald, 1995)。但是, 直链淀粉也可能参与到支化淀粉层状结晶区中短链双螺旋结构和直链淀粉-脂复合物的形成 (Buleon 等, 1998)。Jenkins 和 Donald (1995) 等通过小角 X 射线散射研究了不同直链淀粉含量情况下三个区域 (片状无定形区、片状晶区和环形无定形区) 结构的变化 (Jenkins 和 Donald 1995)。尽管无法确定直链淀粉在淀粉颗粒中的作用, 但是他们发现随着直链淀粉含量的增加, 片状结晶区的尺寸也随之增加, 而片状无定形区和结晶区的重复单元尺寸则保持不变。

显然, 不同于已经商业化的合成聚合物, 淀粉具有复杂的单分子和宏观织态结构。所以, 在将淀粉作为生物降解材料使用之前, 应首先对其结构有充分的认识。

6.3 热塑性淀粉及其共混物

塑化淀粉的实质就是通过加入塑化剂将淀粉进行改性使其能够进一步加工, 热塑性淀粉塑料就是将塑化淀粉通过一定的工艺 (通常为热压过程) 使淀粉的结晶结构被破坏并转化为无定形结构。通常, 热塑性淀粉塑料的加工工艺中也会发生有序到无序的不可逆凝胶化过程。淀粉的凝胶化过程也是淀粉颗粒内部织态结构的一种破坏, 且该过程受到淀粉与水之间相互作用的影响。由于淀粉在食品工业和非食品工业中都具有应用价值, 故其加工过程中的凝胶化过程在过去几年中也得到了深入研究。很多淀粉的加工工艺都是在水和添加剂 (如在食品工业中控制凝胶化过程的糖和盐, 或者在制备生物降解塑料过程中的塑化剂甘油) 存在下的一种加热过程。

充分理解淀粉的凝胶化过程以及淀粉凝胶化行为对淀粉结构的影响, 可以便于加工过程中对淀粉结构进行控制以及优化淀粉共混材料的加工工艺。在很多研究中, 通常认为淀粉的凝胶化过程涉及: ① 淀粉颗粒结晶能力的消失, 该过程已被双折射和 X 射线衍射图的消失所证明; ② 在淀粉构象转化过程中涉及吸热现象; ③ 在淀粉的水合过程中也伴随着淀粉颗粒的溶胀现象; ④ 分子链有序结构的 (双螺旋结构) 消失; ⑤ 线性分子链 (直链淀粉) 由淀粉颗粒中溢出 (Donavon, 1997)。图 6.7 给出了凝胶化过程的示意图 (Lai 和 Kokini, 1991)。

图中所示的粗淀粉颗粒由直链淀粉和支化淀粉分子链组成 (步骤 a); 水的加入破坏了淀粉的结晶度和其螺旋结构 (步骤 b); 通过加热和水的继续加入, 淀粉颗粒继续溶胀且直链淀粉扩散出颗粒外部 (步骤 c); 最后, 主要成分为支化淀粉的颗粒塌陷并被直链淀粉质所包裹 (步骤 d)。

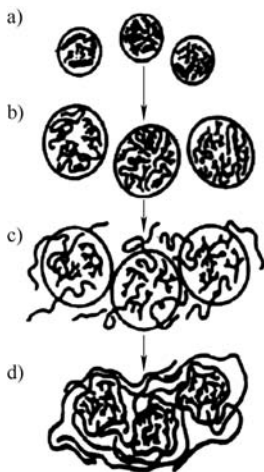


图 6.7 淀粉的凝胶化过程

- a) 由直链淀粉和支化淀粉组成的粗淀粉颗粒 b) 水的加入破坏了淀粉的结晶结构和螺旋结构
c) 加热以及更多水分的加入可以使淀粉发生溶胀，并使直链淀粉扩散到颗粒的外部
d) 主要由支化淀粉组成的淀粉颗粒发生塌陷并被包裹在直链淀粉的基质之中

有关凝胶化过程的描述有很多复杂的模型，主要包括三种：① 水调控淀粉晶体熔融过程 (Donovan, 1979; Lin 等, 2002; Maaruf 等, 2002); ② 半结晶聚合物的熔融过程 (Slade 和 Levine, 1998; Billiaderis, 1992; Blanshand, 1987; Roos, 1995); ③ 侧链为液晶聚合物的淀粉结构的破坏 (SCLCP) (Donald 等, 2001; Jenkins 等, 1993; Waigh 等, 1998, 2000)。最近，我们课题组用调制式 DSC 对淀粉的玻璃化转变和凝胶化转变进行分离 (Tan 等 2004)，分析结果进一步证明了 SCLCP 模型，且假定凝胶化过程如下：① 淀粉-淀粉-OH 键的断裂；② 淀粉-溶剂-OH 键的形成；③ 解螺旋-卷曲转变。这些关于凝胶化过程的观点将有助于我们理解和控制热塑性淀粉聚合物的结构和最终性能。

自 20 世纪 70 年代以来，热塑性淀粉聚合物得到了广泛的研究，该类材料具有低廉的价格（与合成非生物降解聚合物相比），并能够进行修饰改性或和其他聚合物进行共混进而设计其加工工艺和性能。这不同于高性能生物降解聚合物的开发，其目的仅仅是降低基质材料的生产成本。

Lai 和 Kokini (1991) 首先报道了热塑性淀粉的加工、流变行为及性能的研究综述，重点讨论了在挤出过程中淀粉组成和湿度对凝胶化过程、流变行为和颗粒碎裂的影响。Willett (1995a, b) 等也研究了温度、湿度和添加剂对热塑性淀粉塑料性能的影响。结果发现粘度和剪切速率之间成幂率关系，且粘度随着湿度、温度和增塑剂的增加而降低；相反，粘度却随着单硬脂酸甘油酯 (GMS) 含量的增加而增加，这可能是由于未溶解的淀粉-GMS 螺旋络合物的存在所致 (Della Valle 等, 1998; Dintzis 等, 1995)。关于淀粉结构和流变行为之间的影响关系也得到了深入研究，结果表明

淀粉结构中的半结晶性凝胶对其流变行为具有重要的影响,且在较强的剪切环境下这种半结晶结构会被破坏。

Jane 等(1993)也研究了各种盐的加入对淀粉结构破坏的影响,结果表明盐通过与自由水的作用进而影响淀粉的塑化过程。他们发现水的结构和静电两种影响因素同时存在,其中水中主要通过水中电荷密度的增加或降低(通过 NaCl 调控)来影响凝胶化温度。由于淀粉具有负电性,所以阳离子可以扰动淀粉颗粒的稳定性,而负电荷对淀粉则具有很好的稳定作用。Onteniente 等(1998)研究了淀粉塑料和环氧化亚麻籽油混合物挤出的产品性能,结果表明,由于油的存在使混合物产品具有很好的耐水性能。文献研究结果也表明,油脂(不同来源的淀粉其油脂含量也不同,例如土豆为 0.05%,玉米为 0.6%,小麦为 0.8%,木薯为 0.1%,黄玉米为 0.15%)也可以降低混合物的增容作用和增稠能力,同时能够提高所形成直链淀粉-油脂络合物的浊度(Swinkels, 1985)。

尽管上述研究对热塑性淀粉塑料的加工都具有重要的指导意义,但同时也要注意,到单纯的热塑性淀粉塑料对水具有很强的敏感性,且其相对分子质量在挤出过程中会发生很大的变化(Davidson 等, 1984; Sagar 和 Merrill, 1995a; Gomez 和 Aguilera, 1983),因而具有非常有限的应用价值。因此,商业化的淀粉塑料往往是改性淀粉材料,即淀粉与添加剂或聚合物的混合物。在早期关于热塑性淀粉混合物的研究中,包括 Otey(1974)的研究,他们将淀粉聚醋酸乙烯酯(PVAC)和聚氯乙烯(PVC)进行共混制备了浇注型可降解农用地膜。此外,基于胶状的玉米淀粉、聚乙烯(PE)和聚(乙烯-丙烯酸)(PEAA)及各种添加剂,他们还制备了吹塑型淀粉农用地膜,且随着氨和尿素用量的增加,混合物材料具有很好的可吹塑性能。Bastioli(1994a, b)和 Shogren(1993)等根据淀粉中直链淀粉和支化淀粉的比例及水汽含量,制备了淀粉-聚乙烯-聚乙烯醇混合物和淀粉-聚醋酸乙烯酯(Novamont MaterBi)材料。然而,这些都基于早期的生物降解材料,不能完全降解,也不能满足生物降解的标准(De Kesel 等, 1997; Breslin, 1993)。但同时也要注意,这些研究工作都对随后的新一代生物降解材料的研究具有重要的指导意义。

Mao 等(2000)研究了热塑性玉米淀粉-甘油-聚乙烯醇(PVOH)混合物的挤出产品,结果表明,聚乙烯醇的存在能够提高材料的力学性能,但却降低了其降解速率。Chiellini 等(2003)综述了有关聚乙烯醇降解性能的争论,相对分子质量和聚乙烯醇的类型都可能影响到其降解性能;尽管聚乙烯醇具有较淀粉低很多的降解速率,但是其在特定酶的作用下还是具有一定的降解性能。Donae(1992)综述了热塑性淀粉和生物降解聚合物混合物的研究工作,重点是 USDA 的工作,集中阐述了早期的淀粉与生物降解聚合物共混制备得到的热塑性塑料,包括淀粉-聚乳酸(PLA)、淀粉-聚羟基丁酸酯(PHB)、淀粉-聚己内酯(PCL)和淀粉-多糖-蛋白质的混合物,或者淀粉接枝热塑性侧链后的聚合物[自由基引发淀粉接枝聚丙烯酸甲酯(PMMA),淀粉接枝聚苯乙烯(PS)]与热塑性聚合物的共混体系。

所有这些体系通常都是在尿素和多元醇的存在下进行塑化的,Doane 等(1992)重点研究了全降解体系如淀粉-聚乳酸、淀粉-聚己内酯和改性淀粉共聚物。然而,也

正如 Jopski 等 (1993) 的报道, 由于合成生物降解聚合物高昂的价格使其研究受到了限制。最近, 他们研究了由淀粉合成聚乳酸聚合物的新途径, 这就使降低合成生物降解聚合物的成本出现了希望 (Warth 等, 1997; Gruber 等, 1996)。很明显, 2003 年开发的经由玉米淀粉发酵生产廉价聚乳酸的 Cargill-Dow 工艺及挤出过程中的聚合反应也都基于上述早期的研究。

Ratto 等 (1999) 研究了聚琥珀酸-己二酸丁二酯与淀粉颗粒复合物的吹塑膜, 结果表明由该复合材料制备的膜具有很好的拉伸强度和可控的降解性能。Funke 等 (1998) 研究了热塑性淀粉-纤维素混合物的挤出纤维和注塑产品, 结果表明随着纤维素含量的增加, 这些材料具有较低的吸水能力。Hally 等研究了热塑性淀粉-聚酯混合物在农用地膜方面的应用, 发现这些地膜具有优异的野外适用性和生物降解性能。

同时, 改进的加工工艺也被用于热塑性淀粉聚合物的加工。最近, Martin 等 (2001) 利用共挤出片材工艺制备了聚酯-热塑性小麦淀粉-聚酯多层薄膜, 他们发现层间的粘合力 and 界面稳定性是控制薄膜应用性能的关键因素。Sousa 等 (2000) 利用新型的剪切控制方向铸膜工艺 (SCORIM) 对热塑性淀粉-合成聚合物共混物的形态进行控制, 并提高了材料的拉伸强度。

总结本节的内容可知, 通过对热塑性淀粉聚合物及其混合物的研究, 开发了一类价格低廉的生物降解聚合物。下面将介绍改性热塑性淀粉聚合物的相关研究。

6.4 改性热塑性淀粉聚合物

对于改性淀粉, 实验室最常采用的方法包括对淀粉的乙酰化或酯化制备醋酸淀粉酯、异氰酸苯酯对淀粉的羰化反应、通过添加无机酸酯制备淀粉磷酸酯或硝酸酯及通过环氧丙烷对淀粉的修饰制备羟丙基化淀粉醚等。通常, 这些修饰反应都涉及淀粉上羟基基团的取代反应, 提高羟基的取代程度可以降低材料的凝胶化温度, 降低降解性能, 并最终能够提高产品的韧性。

Takagi 等 (1994) 研究了醋酸玉米淀粉酯和聚己内酯 (PCL) 的混合体系, 结果表明该体系在酰化后仍具有生物降解性能, 且随着酰化度的提高材料仍具有恒定的粘度, 原因可能是酰化反应提高了材料的稳定性和热塑性。Tomasik 等 (1995) 将淀粉与琥珀酸、马来酸和邻苯二甲酸酐在挤出机中进行酰化反应, 结果表明, 挤出产物的水合能力有所降低, 但同时他们也注意到反应型挤出过程较难控制。Fringant 等 (1996) 通过吡啶-醋酸酐体系对淀粉进行酰化反应制备了取代度 (DS) 为 1.7 的改性淀粉, 改性产物具有很好的可加工性能, 但是其力学性能却有一定程度的降低。当然, 酰基化取代可以降低淀粉的生物降解性能 (Rivard 等, 1995), 所以往往需要平衡改性淀粉的耐水特性和生物降解性能。Sagar 和 Merrill (1995b) 研究了脂肪酸改性的淀粉材料, 尽管该类淀粉-酯聚合物具有可加工性, 但是其改性过程高昂的成本限制了这些材料的工业化应用。Bae 和 Lim (1998) 研究了羟丙基化的淀粉, 结果发现改性聚合物具有很好的可加工性, 韧性和强度都有所增加, 但吸水性却有所降低。

此外,通过加入有机酯(如琥珀酸酐)、无机酯[如三偏磷酸钠(TSTMP)]、羟基二元醚(如环氧氯丙烷),在辐射条件下可以制备交联淀粉。Kuliche等(1989,1990)研究了三偏磷酸钠和环氧氯丙烷与淀粉在溶液中的交联反应,并制备了淀粉-聚乙烯醇(PVOH)薄膜(Chen等,1997),但是至今还没有文献报道交联淀粉在熔融状态下的挤出工艺。为了提高耐水性,Jane等研究了交联淀粉-玉米蛋白铸膜(Jane等1993)。

为了能够通过控制聚合物的形貌进而提高材料的性能,文献中还阐述了热塑性淀粉-聚合物的反应型共混。Mani等(1998,1999)开发了多种淀粉-聚酯混合物的增容技术,他们研究了马来酸酐接枝聚酯-淀粉混合物、淀粉接枝聚己内酯增容的淀粉-聚己内酯混合体系,发现这些增容体系的拉伸强度较非增容体系有很大程度的提高。Mani和Bhattacharya等(2001)最近的研究结果表明,将酸酐改性的聚酯增容剂加入淀粉-生物降解聚酯中并进行挤出可以提高材料的性能。Dubois和Narayan等(2003)研究了添加丙烯酸甲酯-g-聚乳酸和聚己内酯-g-葡萄糖增容剂的淀粉-聚乳酸和淀粉-聚己内酯增容体系。有趣的是,他们发现当使用淀粉颗粒或热塑性淀粉时增容体系没有任何变化,这可能是由于在加工过程中淀粉颗粒很快就发生了凝胶化所致。

在热塑性淀粉纳米复合材料方面的研究也有了一些新的进展。Dufresne和Cavaille(1998)、Angles和Dufresne(2000)分别将纤维状半结晶性淀粉和纤维素作为增强剂应用到热塑性淀粉聚合物和合成聚合物纳米复合体系中,可能是由于在基质/纤维界面发生了横向过程的结晶,使得复合材料的性能有很大程度的提高。McGlashan和Halley等(2003)将纳米尺寸的蒙脱石嵌入热塑性淀粉-聚酯混合物中,发现复合材料的薄膜可吹塑性和力学性能也都有很大程度的提高(表6.3)。

表 6.3 由蒙脱石改性的热塑性淀粉吹塑薄膜的力学性能数据 (McGlashan 和 Halley, 2003)

样 品	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂伸长率 (%)
热塑性淀粉/聚酯薄膜	13	17	1086
热塑性淀粉/聚酯/纳米复合薄膜 (低度纳米化粘土)	18	58	1500 +
热塑性淀粉/聚酯/纳米复合薄膜 (高度纳米化粘土)	17	64	1500 +

令人惊奇的是,McGlashan(2003)还发现纳米成分改性的热塑性淀粉吹塑薄膜在透明度方面也有很大程度的提高,这可能是由于纳米成分的加入破坏了淀粉中的大尺寸晶体所致。目前对热塑性淀粉聚合物的改性研究也是刚刚起步,通过这些研究可以提高复合材料的性能并优化其工艺过程,进一步拓宽该类材料的应用领域和市场。

6.5 热塑性淀粉聚合物的商业化产品

表6.1列出了一些商业化的热塑性淀粉聚合物产品,其中有些产品将在本节进

行详细介绍。首先,第一类淀粉聚合物产品是 National Starch 公司由玉米、木薯淀粉及其改性产物开发的泡沫包装材料 ECO-FOAMTM,这类淀粉聚合物包装材料具有较短的使用寿命和很好的环境保护作用。该公司还开发了其他类型的热塑性淀粉材料,其中疏水性的热塑性淀粉具有广泛的应用,包括注塑玩具、挤出片材和吹塑膜等(<http://www.eco-foam.com/loosefill.asp>)。

Novamont 公司自 1990 年开始也在研发热塑性淀粉聚合物材料。基于热塑性淀粉聚合物共混技术,他们开发了 Mater-BiTM 产品,可以用做生物降解农用地膜和包装袋、热成型包装产品、注模器件、卫生用品和泡沫包装材料等(<http://www.novamont.com>)。

Rodenberg Biopolymers 公司生产了一种热塑性淀粉生物聚合物材料 SolanylTM,主要应用在注模产品方面。SolanylTM主要由土豆制备得到,由于较低的水敏感性,SolanylTM可以被制备成水溶性的树脂(<http://www.biopolymers.ml>)。

Biotec GmbH 公司制备的热塑性淀粉聚合物主要用做园艺器件、包装袋、包装盒、茶杯、餐具、护边物、高尔夫球钉、园艺薄膜、蜡烛灯罩、网、包装盒、包装膜、邮寄包装盒、种植工具、植物种植盆、购物袋、吸管、绳索、磁带、专业用薄膜以及护膜等(<http://www.biotec.de/engl/index-engl.html>)。

Earthshell 公司也开发了应用于热成型盘状产品的热塑性淀粉材料,Earthshell 公司的产品主要由淀粉(来源于土豆、玉米、小麦、大米和木薯等)、纤维和其他工业试剂、空气、水和超薄生物降解保护膜制备得到。Earthshell 公司的热成型泡沫材料可由已获得专利的餐具的加工工艺进行加工,而不是利用传统的公认的具有一定应用优势的塑料加工工艺。该类材料主要用做泡沫盘、包装膜和薄膜制品(<http://www.earthshell.com.foam.html>)。

最近,Plantic Technologies 有限公司制备了可溶性的 PlanticTM 热成型托盘,并应用于糖果包装(<http://www.plantic.com.au>)。PlanticTM 产品主要是基于热塑性玉米淀粉聚合物制备得到的,并可以在标准的聚合物加工设备中进行加工成型。

6.6 超越传统聚合物应用领域的热塑性淀粉聚合物

前面所述都是关于热塑性淀粉聚合物在传统聚合物市场中的应用,相应地也重点介绍了该类淀粉材料的耐水性能和其优异的力学性能。然而,越来越多的研究也日益集中在可溶性生物降解聚合物的应用方面,因此淀粉聚合物的应用市场也引起了一定程度的关注。Swift 等(2002)对环境友好生物降解水溶聚合物已经进行了综述,他们认为第一阶段水溶性生物降解聚合物在水环境中进行断裂,然后再经过第二阶段的水处理,最后进行堆肥处理和生物同化处理。他们分别对不同的水溶性聚合物体系进行了描述,包括聚乙烯醇薄膜(PVOH)、水处理剂聚丙烯酸(PAA)、用做分散剂和增稠剂的聚天(门)冬氨酸、用做洗发精和清洁剂的聚乙二醇(PEO)、改性天然聚合物(如淀粉接枝水溶性聚合物,用做清洁剂)和改性纤维素聚合物(如羟丙基纤

纤维素和羧甲基纤维素, 用作洗涤产品)。Paik 等(1995)认为淀粉聚合物可以用做表面活性剂(如烷基或烯基取代改性的聚多糖)、螯合剂(如氧化淀粉)和清洁剂中的增洁剂(用羧基改性的淀粉)。他们重点分析羧基改性的淀粉取代多酸在清洁剂方面的应用, 这是由于改性淀粉可以由羧酸接枝、酯化反应和醚化反应得到。很明显, 可溶性淀粉、改性淀粉和淀粉-聚合物共混体系在这些方面都有重要的应用价值。

淀粉聚合物还被用做可控药物的释放基质。例如, 聚丙烯酸酯改性的淀粉微粒已经被用做蛋白质和药物的载体, 淀粉-白蛋白微粒被应用于蛋白质的可控释放。Piskin(2002)研究了淀粉聚合物控制释放组织支架在生长因子释放方面的应用。显然, 在组织工程应用方面, 淀粉质的可控崩解特性是控制药物或大分子释放的关键因素。Alpeter 等(2003)也研究了通过剪切控制注模工艺(SCORIM)制备的聚乳酸和淀粉-聚(乙烯-co-乙烯醇)混合物体系, 并应用于临时性的生物医用取代品。然而, 尽管由于新型的工艺使这种材料的性能有所提高, 但他们发现该类材料非常高的降解速率限制了其应用。但无论如何, 前面的研究结果已经表明淀粉聚合物具有细胞相容性并在生物医药领域具有很好的应用前景(Marques 等, 2002)。因此, 对于改性淀粉聚合物及其共混体系在生物医药领域的研究和应用也将有着很大的潜力。

6.7 热塑性淀粉聚合物的前景展望

很明显, 热塑性淀粉聚合物是一种很有吸引力的、廉价的新型生物降解聚合物基质, 并且能够在传统的塑料加工设备中进行加工。将来, 提高这些廉价聚合物的性能仍将是研究的重点, 主要集中在已经开发的热塑性淀粉聚合物(例如共混、纳米复合和反应型改性等)和对传统热塑性聚合物的深入研究方面(如利用添加剂对纳米和微结构进行控制, 以及新型的聚合物加工工艺)。此外, 将来对新型的、廉价的生物降解聚合物的开发(例如由玉米淀粉制备得到的 PLA 和由牙草类植物制备得到的 PHB)也将拓宽生物降解聚合物的类型及其在各个方面的应用。

6.8 附加信息

关于热塑性淀粉聚合物的研究文献如下:

- Petersen K, Nielsen PV, Bertelsen G, Lawther M, Olsen MB, Nilsson NH, Mortensen G, 'Potential of biobased materials for food packaging', *Trends In Food Science & Technology*, v10 (2): 52–68 (1999). (An excellent review of food packaging applications for biodegradable polymers.)
- Bastioli C, 'Biodegradable materials – Present situation and future perspectives', *Macromolecular Symposia*, v135: 193–204 (1998). (An excellent summary of thermoplastic starch polymers from one of Novamont's leading scientists.)
- Fritz HG, Aichholzer W, Seidenstucker T, Widmann B, 'Biodegradable

polymer systems based on renewable raw materials – Chances and limitations’, *Starch-Starke*, 47 (12): 475–491 (1995). (Excellent review of potential of renewable biodegradable polymers.)

- Shogren RL, Fanta GF, Doane WM, ‘Development of Starch-Based Plastics – A Reexamination of Selected Polymer Systems In Historical-Perspective’, *Starch-Starke*, v45 (8): 276–280 (1993). (Excellent review of original studies in starch based biodegradable polymers.)
- Galliard T, *Starch: Properties and potential*, John Wiley & Sons, Great Britain (1987). (Excellent text on starch.)
- Doane WM, ‘Starch – Renewable Raw-Material For Chemical-Industry’, *Journal of Coatings Technology*, v50 (636): 88–98 (1978). (One of the pioneering articles on starch based plastics.)

关于热塑性淀粉和生物降解聚合物的研究机构 and 网站如下:

- Bio-, Environmental and Degradable Polymer Society (BEDPS); <http://www.bedps.org/>
- Biodegradable plastics society (and certification society); http://www.bpsweb.net/02_english/
- Society of Plastics Engineers – Environmental division; <http://www.4spe.org/sectionsdivisions/divisions/d40.htm>
- International Biodegradable Polymers Association & Working Groups (IBAW) is an international coalition of companies and institutions for promoting the innovation of Biodegradable Polymers; <http://www.ibaw.org>. This society ran the Kassel project (where biodegradable plastics were used by an entire community) and this is reviewed in detail from their home page or directly at <http://www.modellprojekt-kassel.de>
- An excellent website for biodegradable polymers being researched and on the market is www.biopolymer.net

6.9 参考文献

- [1] Altpeter H, Bevis MJ, Gomes ME, Cunha AM, Reis RL, (2003) ‘Shear controlled orientation in injection moulding of starch based blends intended for medical applications’, *Plastics Rubber and Composites*, v32 n4: 173–181.
- [2] Angles MN, Dufresne A, (2000) ‘Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites’ *Macromolecules*, v33, n22: 8344–8353.
- [3] Bae SO, Lim ST, (1998) ‘Physical properties of extruded strands of hydroxypropylated normal and high amylase corn starch’, *Cereal Chem.*, v75 n4: 449–454.
- [4] Bastioli C, Bellotti V, Camia M, Del Giudice L, Rallis A, (1994a) ‘Starch Vinyl Alcohol Copolymer interactions’, in *Biodegradable Plastics and Polymers*, (eds) Y Doi and K Fukuda, Elsevier Science, Amsterdam, 200–213.
- [5] Bastioli C, Bellotti V, Rallis A, (1994b) ‘Microstructure and melt flow behaviour of a starch-based polymer’, *Rheologica Acta*, v33: 307–313.
- [6] Billiaderis CG, (1992) ‘Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems’. *Food Technology*, v46 n6: 98–109.

- [7] Blanshard JMV, (1987) 'Starch granule structure and function: a physicochemical approach'. In T. Galliard, *Starch: Properties and potential* (pp. 16–54). Chichester: John Wiley & Sons.
- [8] Breslin V, (1993) 'Degradation of starch-based composites in a MSW Landfill', *J. Env. Poly. Degrad.*, v1: 127–135.
- [9] Buleon A, Colonna P, Planchot V and Ball S, (1998) 'Starch granules: structure and biosynthesis'. *International Journal of Biological Macromolecules*, v23: 85–112.
- [10] Chen L, Imam SH, Gordon SH, Greene RV, (1997) 'Starch polyvinyl alcohol crosslinked film – Performance and biodegradation', *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v5 n2: 111–117.
- [11] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Solaro R, (2003) 'Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials', *Progress in Polymer Science*, v28 n6: 963–1014.
- [12] Davidson VJ, Paton D, Diosady LL, Laroque G, (1984) 'Degradation of wheat starch in a single screw extruder', *J. Food Science*, v49: 453–458.
- [13] De Kesel C, van der Wauven C, David C, (1997) 'Biodegradation of PCL/PVOH blends', *Poly.Deg.and Stab.*, v55: 107–115.
- [14] Della Valle G, Buleon A, Carreau PJ, Lavioie PA, Vergnes B, (1998) 'Relationship between structure and viscoelastic behaviour of plasticized starch', *J. Rheology*, v42 n3: 507–525.
- [15] Dintzis FR, Bagley EB, Felker FC, (1995) *J. Rheology*, v39 n6: 1399–1409
- [16] Doane WM, (1992) 'USDA research on starch-based biodegradable plastics', *Starch/Starke*, v44: 293–303.
- [17] Doane WM, Swanson CL, Fanta GF, (1992) 'Emerging polymeric materials based on starch', in *Emerging Technologies for materials and chemicals from biomass*, (eds) RM Rowell, TP Schultz, R Narayan, Elsevier, Amsterdam, 1–20.
- [18] Donald AM, Kato KL, Perry AP, Waigh TA, (2001) 'Scattering studies of internal structure of starch granules'. *Starch/Starke*, v53 n10: 504–512.
- [19] Donovan JW, (1979) 'Phase Transitions of the Starch-Water System'. *Biopolymers*, v18 n2: 263–275.
- [20] Dubios P, Narayan R, (2003) 'Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends', *Macromol. Symp.*, v198: 233–243.
- [21] Dufresne A, Cavaille JY, (1998) 'Clustering and percolation effects in microcrystalline starch reinforced thermoplastic', *J. Poly. Sci., Part B*, v36 n12: 2211–2224.
- [22] French D, (1984) 'Organisation of starch granules', in *Starch: Chemistry and Technology* (Eds R Whistler, JN BeMiller and EP Paschall), Academic Press, Inc., Orlando.
- [23] Fringent C, Desbrieres J, Rinaudo M, (1996) 'Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics', *Polymer*, v37 n13: 2663–2673.
- [24] Funke U, Bergthaller W, Lindhauer MG, (1998) 'Processing and characterisation of biodegradable products based on starch', *Polymer Degradation and Stability*, v59: 293–296.
- [25] Gilliard T, (1984) 'Starch: Properties and Potential', *Critical Reports on Applied Chemistry*, v13.
- [26] Gomez MH, Aguilera JM, (1983) 'Changes in starch fraction during extrusion cooking of corn', *J. Food Science*, v48: 378–381.
- [27] Gruber P, Kolstad J, Ryan C, Hall E, Eichen R, (1996) US Patent 5484881 Melt stable amorphous lactide polymer film, Jan. 16 1996.
- [28] Halley P, Rutgers R, Coombs S, Christie G, Lonergan G, (2001) 'Developing biodegradable mulch films from starch based polymers', *Starch-Starke*, v53 n8: 362–367.

- [29] Jane JL, Lim S, Paetau I, Spence K, Wang S, (1993) 'Biodegradable Plastics Made from Agricultural Biopolymers', in *Polymers from Agricultural Co-products*, eds M Fishman, R Friedman, SJ Huang, ACS Symposium Series.
- [30] Jenkins PJ, Donald AM, (1995) 'The influence of amylose on starch granule structure'. *International Journal of Biological Macromolecules*, v17: 315–321.
- [31] Jenkins PJ, Cameron RE, Donald AM, (1993) 'A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources'. *Starch/Stärke*, v45 n12: 417–420.
- [32] Jopski T, (1993) 'Biodegradable Plastics', *Kunststoffe German Plastics*, v83: 17–24.
- [33] Kulicke WM, Aggour YA, Nottelmann H, Elsabee MZ, (1989) 'Starch-sodium trimetaphosphate hydrogels', *Starch*, v41: 140.
- [34] Kulicke WM, Aggour YA, Elsabee MZ, (1990) 'Starch-sodium trimetaphosphate hydrogels', *Starch*, v42: 134.
- [35] Lai LS, Kokini JL, (1991) 'Physiochemical changes and rheological properties of starch during extrusion (a review)', *Biotechnology Progress*, v7: 251–266.
- [36] Liu Q, Charlet G, Yelle S, Arul J, (2002) 'Phase Transition in Potato Starch-Water System: I. Starch Gelatinisation at High Moisture Level'. *Food Research International*, v35 n4: 397–407.
- [37] Maaruf AG, Man YBC, Asbi BA, Junainah AH, Kennedy JF, (2001) 'Effect of water content on the gelatinisation temperature of sago starch'. *Carbohydrate Polymers*, v46 n4: 331–337.
- [38] Mani R, Bhattacharya M, (2001) 'Properties of injection molded blends of starch and modified biodegradable polymers', *European Polymer Journal*, v37 n3: 515–526.
- [39] Mani R, Tang J, Bhattacharya M, (1998) 'Synthesis and characterisation of starch-g-PCL as compatibiliser for starch/PCL blends', *Macromol. Rapid Comm.*, v19: 283–286.
- [40] Mani R, Bhattacharya M, Tang J, (1999) 'Functionalisation of polyesters with Maleic Anhydride by reactive extrusion', *J. Poly. Sci, Part A*, v37: 1693–1702.
- [41] Mao LJ, Imam S, Gordon S, Cinelli P, Chiellini E, (2000) 'Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: Mechanical properties, morphology, and biodegradability', *Journal of Polymers and the Environment*, v8 n4: 205–211.
- [42] Marques AP, Reis RL, Hunt JA, (2002) 'The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: *in vitro* studies', *Biomaterials*, v23 n6: 1471–1478.
- [43] Martin O, Avermou L, (2002) 'Comprehensive experimental study of starch/polyester amide coextrusion', *J. Appl. Poly. Sci.*, v86 n10: 2586–2600.
- [44] Martin O, Schwach E, Avermou L, Courturier Y, (2001) 'Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch', *Starch*, v53 n8: 372–380.
- [45] McGlashan SA, Halley PJ, (2003) 'Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite materials', *Polymer International*, v52 n11: 1767–1773.
- [46] Onteniente JP, Entienne F, Bureau G, Prudhomme JC, (1998) 'Fully Biodegradable Lubricated Thermoplastic Starches', *Starch*, v48: 10.
- [47] Otey F, Mark A, Mehlretter C, Russell C, (1974) 'Starch-based film for degradable agricultural mulch', *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v13: 90–95.
- [48] Otey F, Westoff RP, Doane WM, (1980) 'Starch based blown films'. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, v19: 592–598.
- [49] Otey F, Westoff RP, Doane WM, (1987) 'Starch based blown films 2'. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, v19: 1659–1666.
- [50] Paik YH, Simon ES, Swift G, (1995) 'Overview of polysaccharides as materials for the detergent industry', in Gebelein CG, Carraher CE (eds) *Industrial biotechnological polymers*, Technomic Publishing, Lancaster USA.
- [51] Parker R, Ring SG, (1998) 'Aspects of the physical chemistry of starch'. *Journal of Cereal Science*, v34: 1–17.

- [52] Peat S, Whelan WJ, Thomas GJ, (1952) 'Evidence of multiple branching in waxy maize starch'. *Journal of the Chemical Society*, 4546–4548.
- [53] Piskin E, (2002) 'Chapter 9 Biodegradable polymers in medicine', in G Scott (ed.) *Degradable Polymers*, 2nd edn, 379–412 Kluwer Acad. Pub., The Netherlands.
- [54] Rahman S, Li Z, Batey I, Cochrane MP, Appels R, Morell M, (2000) 'Genetic alteration of starch functionality in wheat', *Journal of Cereal Science*, v31: 91–110.
- [55] Ratto JA, Stenhouse PJ, Auerbach M, Mitchell J, Farrell R, (1999) 'Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system', *Polymer*, v40 n24: 6777–6788.
- [56] Rivard C, Moens L, Roberts K, Brigham J, Kelley S, (1995) 'Starch esters as biodegradable plastics', *Enzyme and microbial technology*, v17: 848–852.
- [57] Roger P, Tran V, Lesec J, Colonna P, (1996) 'Isolation and characterisation of single chain amylose'. *Journal of Cereal Science*, v24: 247–262.
- [58] Roos YH, (1995) *Phase Transitions in Foods*. San Diego: Academic Press.
- [59] Sagar AD, Merrill EW, (1995a) 'Properties of fatty acid esters of starch', *J. Appl. Poly. Sci.*, v58: 1647–1656.
- [60] Sagar AD, Merrill EW, (1995b) 'Starch fragmentation during extrusion processing', *Polymer*, v36 n9: 1883–1886.
- [61] Shogren R, Fanta G, Doane WM, (1993) 'Development of starch based plastics', *Starch/Starke*, v45: 276–284.
- [62] Sousa RA, Kalay G, Reis RL, Cunha AM, Bevis MJ, (2000) 'Injection molding of a starch/EVOH blend aimed as an alternative biomaterial for temporary applications', *Journal of Applied Polymer Science*, v77 n6: 1303–1315.
- [63] Swift G, (2002) 'Chapter 11 Environmentally biodegradable water soluble polymers', in G Scott (ed.), *Degradable Polymers*, 2nd edn, 379–412 Kluwer Acad. Pub., The Netherlands.
- [64] Swinkels JJM, (1985) 'Composition and properties of commercial native starches', *Starch*, v37: 1.
- [65] Takagi S, Koyama M, Kameyama H, Tokiwa Y, (1994) 'Development of PCL/Gelatinised starch blends and their enzymatic degradation', in *Biodegradable plastics and polymers*, Y Doi, K Fukuda (eds), 437.
- [66] Tan I, Wee CC, Sopade PA, Halley PJ, (2004) 'Investigating the starch gelatinisation phenomena in glycerol-water systems: application of modulated temperature differential scanning', submitted to *Starch/Starke*, January (2004).
- [67] Thompson DB, (2000) 'On the non-random nature of amylopectin branching'. *Carbohydrate Polymers*, v43: 223–239.
- [68] Tomasik P, Wang YJ, Jane JL, (1995) 'Facile route to anionic starches', *Starch/starke*, v47: 96–99.
- [69] Waigh TA, Perry AP, Riekel C, Gidley MJ, Donald AM, (1998) 'Chiral side-chain liquid-crystalline polymeric properties of starch', *Macromolecules*, v31 n22: 7980–7984.
- [70] Waigh TA, Kato KL, Donald AM, Gidley MJ, Clarke CJ, Riekel C, (2000) 'Side-chain liquid-crystalline model for starch', *Starch/Starke*, v52 n12: 450–460.
- [71] Warth H, Muelhaupt R, Schaetzle J, (1997) 'New thermoplastic carbohydrate derivatives', PPS-13 International Meeting, Polymer Processing Society, NJ, USA.
- [72] Willett JL, Jasberg BK, Swanson CL, (1995a) 'Rheology of thermoplastic starch – effects of temperature moisture content and additives on melt viscosity', *Poly. Eng. & Sci.*, v35, n2: 202–210.
- [73] Willett J, Jasberg BK, Swanson CL, (1995b) 'Rheology of thermoplastic starch', *Poly. Eng. & Sci.*, v35: 202.

第二部分

生物降解聚合物的生产原料

第 7 章 多糖生物降解聚合物

A J Varma, National Chemical Laboratory, India

7.1 前言

大自然为人类提供了各种各样的可再生聚合物 (Kaplan, 1998) 和用于合成聚合物材料的可再生单体 (Carraher 等, 1983)。从远古时期直到几个世纪之前, 人类一直简单地依靠天然资源 (如木材、粘土和金属) 作为结构材料, 以树叶和稻草作为包装材料。众所周知, 木材是一种最优良的天然复合物。它是糖类聚合物纤维 (纤维素) 在交联木质素基质中的一种增强体系。其中纤维素是一种多糖聚合物, 也是第一种被确认了结构的生物聚合物。约在 20 世纪以前, 醋酸纤维素的研究就已经实现了专利化, 并开发了很多商业化应用 (Edgar 等, 2001)。直到今天, 在现代工业生产中, 利用纤维素及其衍生物开发了大量的聚合物体系 (Gillbert 和 Kadla, 1998)。实际上, 利用可再生或绿色工艺从植物体系中提取生物体, 可以进一步提高这类产品的市场占有率, 这也符合社会发展的逻辑要求。

类似地, 淀粉 (Shogren, 1998)、半纤维素 (木多糖、菊甘露多糖, Kirk Othmer, 1995)、木质素 (Glasser 和 Sarkanen, 1989; Argyropoules 和 Menachem, 1998) 和其他很多种类的简单或复杂结构的多糖聚合物, 日益成为人类制备各种产品所需聚合物的最佳原料来源。蔗糖是最纯也是最廉价的一种多功能团化合物, 它可以作为聚合物使用, 也可以嵌入其他聚合物体系中。很多种类的碳水化合物 (如木糖、葡萄糖、乳糖以及由多糖降解生成的齐聚物等) 都可以进行聚合或被嵌入其他聚合物体系中, 进而制备具有不同结构和组成的聚合物, 并可应用在多种领域中。由于这些聚合物中都有糖分的存在, 在土壤和污水中抛弃处理时可以发生生物降解。所以, 鉴于目前合成聚合物存在的不足和日益严重的环境问题, 对上述聚合物材料的研究和开发将具有重要的意义。

在最近的文献报道中, 已经有很多综述讨论了这些研究课题的重要性, 其中详细讨论的问题涉及为什么要用这些可再生资源 (Pacitti, 2003; Varma, 2003; Bozell, 2001; Narayan, 1997)。这些材料不仅具有可塑性, 还可以被用做可排放的清洁剂等日用品 (Gross 和 Kalta, 2002), 以及用在大量的水泥体系中 (Griffen 和 Gibbs, 2003)。另外还将涉及的问题包括为什么需要生物降解聚合物 (Scott 和 Wiles, 2002a; Doi 和 Shiotani, 1994) 以及在塑料被使用之后面临的问题等 (Vert 等, 2002; Scott 和 Wiles, 2002b)。本章将介绍如何将糖单元嵌入聚合物链中, 功能化糖分子的均聚或共聚制备聚合物, 天然多糖如纤维素、淀粉及其衍生物、植物纤维及半纤维

素聚合物作为新一代生物降解聚合物材料的研究。

7.2 由单糖和二糖制备的生物降解聚合物

7.2.1 简介

利用天然衍生物,如单糖、二糖、齐多糖和多糖为原料可以制备多种工业消费品(Kunz, 1993; Varma, 2003; Pacitti, 2003),本节介绍将糖分子作为侧链基团嵌入合成聚合物链上,其中将这些冠醚结构的分子嵌入聚苯乙烯或其他合成聚合物链上将开启一个全新的、具有深远意义的研究领域(Gokel 和 Durst, 1976; Varma, 1979; Varma 等, 1979; Smid 等, 1979a, Shah 和 Smid, 1978; Smid 等, 1979b; Varma 和 Smid, 1977)。

合成聚合物侧链的冠醚结构具有络合金属的能力,因此侧链的糖分子有望使得合成聚合物具有生物降解性能和生物相容性。特殊的是,作为一个新兴的领域,我们将研究少量葡萄糖和蔗糖等糖分子被嵌入合成聚合物后,对所合成的生物降解塑料的影响(Galgali 等, 2002, 2004)。在对刚性聚氨酯泡沫塑料的研究(Hickson 和 Gould, 1977; Kobayashi 等, 2001; Kino 等, 2002)中发现,蔗糖含量对交联热固性聚合物的性能有重要的影响。另外,将糖分子接枝到合成聚合物链上制备生物相容性水凝胶,可以进一步由丙烯酸-烷基磺酸-葡萄糖接枝共聚物和丙烯酸羟乙酯-(*n*-羟乙基-*n*-乙撑亚胺)-葡萄糖接枝共聚物制备具有除臭功能的免洗尿布(Onishi 和 Hisanaka, 2003)。

最近,人们对于苯乙烯-二苯基乙烯微凝胶和葡萄糖的络合物的研究也产生了很大的兴趣(Narumi 等, 2003)。特别是,葡萄糖响应性水凝胶可以用做葡萄糖的敏感器件(Lesko 和 Sheppard, 1994; Han 等, 2002)。实际上,很早以前就已经有文献记载研究利用类似于聚合物的反应将葡萄糖分子进行接枝,但是研究进展缓慢。Pfannemuller 最早将单糖分子接枝到天然聚合物(如直链淀粉)上制备了梳状结构的聚合物(Andresz 等, 1978),之后他利用这种技术将糖分子接枝到合成聚合物上,还将葡萄糖或其齐聚物接枝到线性聚合物(如羧甲基封端的聚乙二醇)上或通过脲键连接到聚丙烯酸链上(Andresz 等, 1978)。

与此类似,单糖、二糖和齐多糖还可以通过酰胺键连接到含有羧基或氨基官能团的合成或天然聚合物上,例如接枝到聚丙烯酸、聚乙亚胺以及壳多糖等多糖的衍生物上(Emmerling 和 Pfannemueller, 1983)。通过改变侧链的数目和长度可以使聚合物具有聚电解质行为,将半乳糖通过共价键链接到聚甲基丙烯酸羟乙酯-甲基丙烯酸乙酯共聚物上,所得到的聚合物可以用做蛋白质用的色谱柱固定相材料(Karel 等, 1980; Jiri 等, 1978)。

还有一些研究课题组利用类似于聚合物的反应合成了多糖(Bahulekar 等, 1998a, b),将盐酸葡萄糖胺、盐酸半乳糖胺和聚丙烯酰氯反应得到侧链悬挂糖基的

线性聚丙烯酰胺还可以将蔗糖接枝到聚丁二烯-丙烯酸共聚物和聚丁二烯羧酸酯上 (Alvarez 等, 1988)。最近, 基于聚合物的反应还有用碳水衍生物对聚合物 (如聚氯乙烯) 的表面进行了改性 (Gruber 和 Knaus, 2000)。在含有引发剂苯甲酮、偶氮二异丁腈以及丙烯酸蔗糖的丙酮溶液中, 聚合物薄膜在紫外辐照 (UV) 下引发接枝反应 (Rios 和 Bertovello, 1997), 通过改性使聚氯乙烯表面和微生物之间的界面现象得到了改善。

Kraska 等在 DMSO 中利用碱催化反应将聚乙烯醇链吸附到还原性糖类化合物上形成假多糖, 聚合物和糖之间由具有化学和酶惰性的醚键进行连接 (Kraska 和 Mester, 1978)。这些聚合物在配糖的固相合成、蛋白质药物载体、蛋白质与碳水化合物之间相互作用研究的“探针”方面都具有很好的用途, 所用到的化合物包括 6-O-环氧丙基衍生物中的 D-半乳糖-6-O-烯丙基醚。研究结果表明, 将 α 氨基酸、蛋白质和氨基糖 (如 D-氨基葡萄糖) 接枝到聚合物如聚氨酯、聚乙二醇、聚四氢呋喃、聚乙烯醇和右旋内醚糖可以提高聚合物表面的血液相容性 (Bamford 等, 1990)。将由 α -D-吡喃 (型) 葡萄糖基- (1,6) -2-氨基-2-脱氧-D-山梨 (糖) 醇和 α -D-吡喃 (型) 葡萄糖基- (1,6) -2-氨基-2-脱氧-D-甘露醇组成的麦芽氨化合物连接在氯乙基化的聚合物 (g-Me L-谷氨酸酯) 上, 由该聚合物制成的薄膜可以用来识别光活性基质 (Nakagawa 等, 1994)。将糖分子通过缩氨基硫脲键连接在聚合物所形成的支架可以被用来固定酶, 例如将葡萄糖和 N-乙酰氨基葡萄糖胺与异硫氰酸取代聚苯乙烯反应得到该类聚合物。将 3-叠氮基取代苯乙烯和 N-p-乙基苯基-O-B-D-吡喃 (型) 半乳糖基 (1 $\rightarrow$ 4)-D-葡萄糖酰胺进行共聚, 所得到的聚合物在聚氯乙烯盘子上经过紫外辐照可以得到吸附糖组分的聚氯乙烯。该体系可以抑制血小板在聚氯乙烯塑料表面的吸附作用 (Yura 等, 1997)。此外, 利用一种新型的溶剂蒸发技术可以制备表面含有碳水化合物的纳米粒子 (Maruyama 等, 1994)。

通过对以上研究进行总结可以看出, 将糖类分子嵌入到合成聚合物上可以开发一些在小规模应用方面的新型材料。实际上, 关于此类材料的大规模应用还没有得到开发, 通过已经取得的研究成果可以分析有关此类聚合物的结构与性能之间的关系, 以及它们在仿生材料研究方面的重要性。尽管存在这些优点, 对于这些聚合物体系的成分分析仍存在的问题, 并且需要有达到一定的技术发展水平的表征工具 (Klein, 1987)。然而, 前人的研究已经开启了对这些聚合物结构和其功能化仿生体系进行深入研究的大门, 这也将是一个非常有意义的研究领域。

然而, 在将廉价的糖分子 (如蔗糖和葡萄糖等) 嵌入商业化聚合物 (如聚苯乙烯和聚乙烯塑料) 制备生物降解的商业化热塑性塑料的研究方面, 目前仅限于文献报道 (Galgali 等, 2002, 2004)。将未被保护的多官能团糖分子接枝到合成聚合物主链上的方法尚未得到大规模实施, 这是由于多官能团将引起不必要的交联反应。但是, 通过该方法可以对合成聚合物的性能进行很好的修饰, 特别是聚合物的降解性能。Galgali 等的研究表明, 保护的和未保护的糖分子都可以接枝到商业化合成聚合物上 (Galgali 等, 2002, 2004), 为了避免交联产品的形成, 他们选择了温和的反应

条件。通过反应条件的优化,可以控制接枝到聚合物主链上糖分子的数目和其在主链上的分布,特别是对于较低接枝度的产品体系需要非常精细的条件控制。他们的研究还表明,接枝后聚合物的降解速率有了非常明显的提高,该结论同时也引起了业界的高度重视 (Ball, 2002; Pacitti, 2003)。

7.2.2 生物降解商业塑料

聚苯乙烯和聚烯烃因其优异的可加工性能和价廉的优点,使其在商业化塑料中占据重要的地位。这些塑料大部分都应用在包装材料方面,同时也带来了严重的垃圾处理问题,更不用说还有很多看不到的由这些塑料产生的废弃垃圾。这些包装塑料最主要的缺陷就是不具有可降解性,因此在其使用寿命结束之后将会为废弃物的安全处理带来严重的问题。人们已经研究开发或改进了多种处理方法,但每种方法都有其缺点,因此环保型材料的使用仍是一个亟待解决的问题。从某种程度上讲,天然聚合物的开发也不可能替代石油化工基聚合物。因此,为了实现上述目标,大量的研究集中于聚烯烃降解助剂的开发 (Scott 和 Gilead, 1995)。但是催化塑料降解的助剂通常具有很强的毒性,在垃圾掩埋处理过程中会溢出来,污染地下水资源和影响土壤微生物的生长。为了开发聚烯烃生物降解聚合物,人们开发了淀粉与聚烯烃的混合物并在非常有限的领域中得到了应用。这类材料的设计目的在于,当材料的使用寿命结束并被抛弃之后,混合体系中淀粉的降解将会导致材料中产生空洞,进而引起聚乙烯材料结构破坏并发生降解。然而,这种方法仍具有很大的缺陷,要使材料达到可降解的目的就需要加入大量的淀粉 (通常为 30% 或更高),这样也会使聚乙烯自身的物理性能指标有所降低 (Johnson 等, 1993; Lee 等, 1991)。

最近,文献中也报道了一种新的基于功能化聚苯乙烯的生物降解塑料的制备方法,即利用聚合物的修饰反应将碳水化合物连接在聚合物主链上,然后利用细菌或真菌培养的方法测定材料的降解速率 (Galgali 等, 2002, 2004)。例如,将马来酸酐功能化的聚苯乙烯作为基体材料,可以将少量的葡萄糖、乳糖和蔗糖等通过酯键连接在聚合物上。用三种土壤细菌 (*Serratia marcescens*, *Pseudomonas* sp. 和 *Bacillus* sp.) 和三种真菌 (*Aspergillus niger*, *Trichoderma* sp. 和 *Pullularia pullulans*) 来替代多种细菌的混合体系,研究改性聚合物材料上菌种的繁殖方式,并分别与未改性的聚合物或葡萄糖溶液中的研究结果进行对比。

在聚合物生物降解测试中利用纯菌种培养有助于我们识别易侵袭特定类型糖改性聚合物的土壤细菌,进而便于设计降解培养介质。图 7.1 为土壤细菌和粘质沙雷氏菌在乳糖-聚(苯乙烯-马来酸酐) (PSMAH) 基体上的生长状况。经过 4 周之后,由光密度曲线可以看出,将约 1.2% 质量分数的乳糖链接到 PSMAH 上的生物降解速率要比未改性的聚合物或其他体系有很大程度的提高,在该实验中的质量损失为 10%。

表 7.1 列出了葡萄糖、乳糖和蔗糖改性 PSMAH 体系在真菌作用下的质量损失数据。很明显,经过两个月的时间,葡萄糖和蔗糖改性 PSMAH 较未改性 PSMAH 有 20% 质量损失的提高。尽管这只是一些初步的试验结果,但已经可以很清晰地看到,

将少量的糖分子链接到 PSMAH 上，就可以使其降解速率有急剧的提高。通过研究细菌与糖结合聚合物的作用机理并进一步拓宽研究领域，将开启一个全新的研究领域。

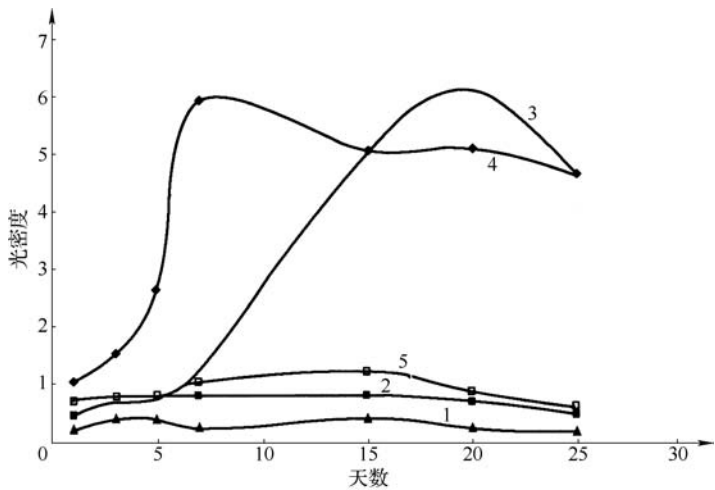


图 7.1 土壤细菌在糖-聚（苯乙烯-马来酸酐）聚合物上的生长曲线图

- 1—控制样品 1，由 *Pseudomonas* sp. 培养的基本介质
- 2—控制样品 2，由 *Pseudomonas* sp. 降解的葡萄糖源
- 3—由 *Pseudomonas* sp. 降解的乳糖-PSMAH 聚合物
- 4—由 *Serratia* sp. 降解的乳糖-PSMAH 聚合物
- 5—由 *Pseudomonas* sp. 降解的未改性 PSMAH 聚合物

[注：摘录自 P. Galgali, A. J. Varma U. S. Puntambekar, and D. V. Gokhale, JCS Chemical Communications, 2884, (2002)]

表 7.1 真菌降解糖-聚（苯乙烯-马来酸酐）聚合物的质量损失数据

样 品	2 个月后的质量损失（%）			
	黑曲霉	绿青霉	短梗霉	木霉
乳糖-PSMAH（1.2% 质量分数的乳糖）	2.8	1.2	9.2	6.4
葡萄糖-PSMAH（<0.5% 质量分数的葡萄糖）	1.2	5.2	9.2	3.6
葡萄糖-PSMAH（<0.35% 质量分数的葡萄糖）	20.4	9.6	5.2	2.8
蔗糖-PSMAH（0.9% 质量分数的乳糖）	0.8	0.0	9.6	2.0
蔗糖-PSMAH（2.6% 质量分数的乳糖）	0.0	10.0	14.0	19.6
未改性 PSMAH	0.0	—	0.0	0.0

注：数据摘录自 P. Galgali, U. S. Puntambekar, D. V. Gokhale, and A. J. Varma, Carbohydr. Polym., 55, 393-399 (2004)。

图 7.2 所示为糖结合 PSMAH 聚合物可能的降解机理。目前的研究只是一些初步的工作，而更深入的工作需要把质量损失提高到至少 80%。通过鉴定降解副产物，可以深入理解降解机理，最后为具有各种用途和降解速率的糖-聚合物体系的设计与制备提供指导。

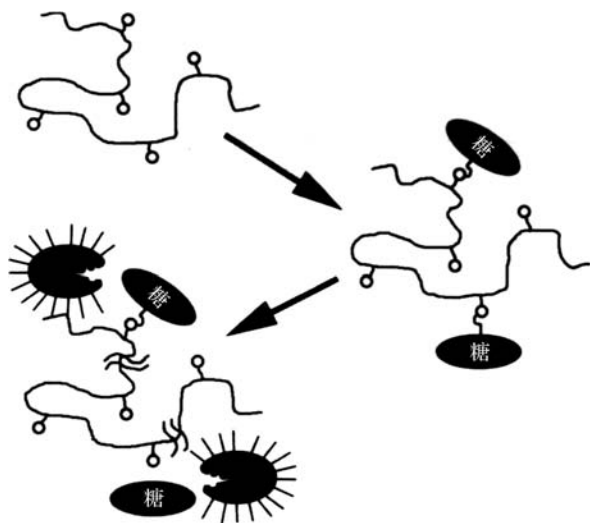


图 7.2 糖-聚苯乙烯的合成路线及其被微生物进攻的示意图

(注：数据摘录自印度浦那国家化学实验室的网站 www.ncl-india.org)

需要指出的是，正如 Klein 早期的研究结果，嵌入少量糖分子（约 1% 的质量分数）的聚合物由于溶解性和交联等方面的原因，使得这些体系的组成、结构、形态和相对分子质量在降解前后的表征中存在一定的困难。通常，高分辨叠加谱图是研究这些材料化学成分变化最简单的一种方法。例如，比较聚（苯乙烯-马来酸酐）接枝蔗糖和其降解产物的 FTIR 谱图，降解产物在 3200cm^{-1} （糖分子上的羟基）、 1780cm^{-1} （马来酸酐羰基）、 1716cm^{-1} （酯键羰基）和 1600cm^{-1} （聚苯乙烯的苯环）处的吸收强度有明显的减弱。因此可以证明，糖分子成分和聚苯乙烯成分都可以被微生物所降解。

糖改性聚合物的方法是一种通用的改性方法，可以应用于所有的聚烯烃，本课题组在这方面还在继续进行深入的研究，研究成果也将陆续发表。通过对每种细菌在糖改性聚合物和未改性聚合物上生长方式的研究，可以衍生出很多方面的研究课题，包括糖改性生物降解聚合物体系的设计、降解环境研究和由这些细菌引起的糖改性聚合物降解机理研究等（Galgali 等，2002）。

另外，还有多篇关于糖化学改性聚苯乙烯的报道。每个苯乙烯单体单元上含麦芽糖、乳糖和麦芽三糖的改性聚苯乙烯衍生物是通过将相应的齐聚多糖内酯与对乙烯基苯胺进行偶合，然后进行自由基聚合得到（Kobayashi 和 Sumitomo，1983，1985；Kobayashi 等，1977，1998）。这些聚合物通常具有水溶性，在生物医药领域具有潜在的应用价值，其中的齐聚多糖成分通常被用作识别信号。然而，至今还没有将这些材料发展为商业化包装材料并进行批量生产。以糖分子和 PSMAH 聚合物之间的反应为例的研究表明，将非生物降解聚合物与糖分子进行偶合可以使聚合物产生生物降解。

因此，少量的碳水化合物分子和合成聚合物，如（聚苯乙烯-马来酸酐），进行

化学偶合可以制备聚合物材料,即使含有非常少的糖成分,也可以在细菌或真菌介质中进行部分降解。其中,碳水化合物似乎对合成聚合物的降解起着关键的作用。通过研究不同类型碳水化合物与合成聚合物结合后材料的物理性能、化学性能、热学性能的差别以及在不同细菌培养介质中的质量损失,将开启一系列新的生物降解聚合物体系的研究领域。将这些改性合成聚合物转化为被广泛认同的、可以被加工成为包装材料的生物降解聚合物仍需要深入的研究。我们课题组正在进行这方面的研究工作。

7.3 由合成多糖制备的生物降解聚合物

7.3.1 简介

如前所述,将小分子化合物(如糖分子)嵌入聚合物链,可以大幅度提高材料的降解性能,并在商业包装材料方面具有潜在的应用价值。另一方面,将糖分子悬挂在合成聚合物链的每个重复单元上,可以完全改变合成聚合物的性能。这类新型的聚合物被称为聚乙烯糖或合成多糖,聚合物链上大量的糖成分赋予了该类聚合物材料非常好的亲水性和生物相容性,以及在多种领域具有潜在的应用,但是由于较差的耐湿性能使其不适合用做包装材料。本节将列出一些该类新型材料的应用实例。

由于合成多糖聚合物涉及到多步合成步骤,使其在规模化的应用中显得不够经济,因此其应用也只能局限在生物医药和其他高度专业化的小体积高附加值领域(Fraser 和 Grubbs, 1995; Kallin 等, 1989; Caneiro 等, 2001; Kobayashi 等, 1985; Nishimura 等, 1990, 1991)。然而,随着对碳水化合物材料研究的日益重视,可以预见这类材料将具有新的应用价值。

从结构上看,聚乙烯糖具有一个合成的碳-碳主链、悬挂碳水化合物的侧链。由于糖分子是微生物有机体很好的营养原料,使得很多聚乙烯糖有望被用作生物降解聚合物。下面是几种制备合成多糖聚合物的方法:①由乙烯糖的聚合制备聚乙烯糖;②由内醚糖聚合得到聚乙烯糖;③由碳水化合物的酶促反应合成聚乙烯糖;④由烯炔易位反应制备聚乙烯糖;⑤通过功能基团之间的反应将糖分子接枝到功能化合成聚合物链上(前面已有描述)。

聚乙烯糖通常由乙烯糖的均聚或乙烯糖与其他可聚合单体的共聚合得到。而乙烯糖单体可以由以下几种方式合成并聚合:①将丙烯酸酯与糖分子结合后在自由基催化剂的作用下进行均聚或与丙烯酸酯类单体进行共聚(Patil 等, 1991a);②将糖分子转化为糖酐后在不保护羟基的情况下进行均聚(Zhou 等, 1997);③将烷基异氰酸酯与糖胺缩合之后再行自由基聚合,得到以脲键链接的聚乙烯糖(Zhou 等, 1999);④将糖分子氧化为相应的内酯后与对乙烯基苯胺反应,并进行自由基聚合(Kobayashi 等, 1985);⑤将糖分子依次转化为相应的糖胺和 N-丙烯酰衍生物后再进行自由基聚合(Kallin 等, 1989)。

内醚糖的聚合化学要追溯到19世纪60年代中期, Schuerch首先研究了内醚糖的合成及其聚合反应, 开拓了这一新的研究领域。该课题组率先通过内醚糖的聚合成功合成了结构规整的多糖(Rackel和Schmerch, 1966a, b), 并发表了多篇研究论文(Rackel和Schmerch, 1967; Zachoval和Schuerch, 1969; Uryu和Schuerch, 1971; Lin和Schmerch, 1972; Schuerch, 1981; Varma和Schuerch, 1981; Sharkey等, 1981)。由碳阳离子引发的阳离子聚合反应是内醚糖进行开环聚合最常用的一种机理, 由该方法可以得到高分子质量的高规整度聚合物。但是由于其单体的合成过程和纯化过程过于复杂, 且溶剂对单体的聚合也有所影响, 使得该类单体多进行本体聚合反应。由该方法也是得到高规整度多糖的一种非常有效的方法, 且由该方法得到的多糖可以应用于生物医药领域(Uryu等1981)。

Schuerch也首次合成了D-半乳糖、D-甘露多糖和D-葡甘露多糖(Uryu和Schuerch, 1971; Lin和Schuerch, 1972; Uryu等, 1970; Lin和Schuerch, 1972; Frechet和Schuerch, 1969; Tkacz等, 1972; Kobayashi等, 1977), 同时, 他们将开环聚合技术用于糖复合物的合成, 并将二糖与各种蛋白质进行链接(Eby和Schuerch, 1982)。可以合成和进行聚合的内醚糖包括1,2-、1,3-、1,4-和1,6-吡喃内醚糖与1,2-、1,3-、1,5-与1,6-呋喃内醚糖, 这类聚合物大都可以被应用在生物医药领域。最近, 树胶醛呋喃和硫双二氯酚呋喃就由相应的1,4-内醚糖聚合及随后的磺化得到(Yoshida等, 2000)。具有较高磺化度的衍生物(磺化度为1.4~1.9)具有潜在的抗HIV活性和较高的抗凝血活性。

另外一种制备高规整度多糖的方法是酶催化反应(Dondick等, 1991; Kobayashi和Kamiya, 1996), 在该过程中无需对糖分子上的羟基进行保护。蔗糖分子一般含有八个羟基, 且每个羟基都可以进行酯化反应, 然而, 蔗糖分子与二酸化合物在酶催化下进行的缩合反应只能得到线性聚合物, 也就是说, 蔗糖分子上只有两个羟基具有反应活性(Patil等, 1991b)。酶催化反应的优点在于: 聚合可以在水溶液或非水介质中进行, 且具有很高的选择性, 无需对糖分子进行保护反应。

当然, 酶催化反应也存在着一些缺陷。如, 通常的酶只能催化特定的反应, 制备特定的糖分子衍生物。因此, 目前也只有部分乙烯基糖的衍生物可以由该方法合成, 可以由酶催化聚合反应的乙烯基糖, 如丙烯酸酯蔗糖和甲基-6-丙烯酰- β -半乳内醚糖(Patil等, 1991a, b; Martin等, 1992)。此外, 酶催化反应的另一个缺陷就是反应速率较低, 解决该问题的办法就是使化学反应与酶催化反应结合, 首先在糖分子羟基不被保护的情况下先进行酶催化反应合成乙烯基糖, 然后再经化学反应进行聚合(Patil等, 1991a; Nishimura等, 1990; Chen等, 1995)。化学-酶催化反应的结合较传统的化学方法增强了聚合物的立构选择性, 并提高了聚合反应的速率(Patil等, 1991a)。

用酶催化反应可以合成丙烯酸蔗糖酯(Patil等, 1991a), 然后用过硫酸钾/过氧化氢催化进行聚合制备聚丙烯酸蔗糖酯。Tokiwa等(2000)将葡萄糖和己二酸在酶催化下进行酯化反应, 再利用传统的聚合方法得到生物降解聚合物。与此类似, α -D-半乳糖在酶的存在下与丙烯酸乙酯发生丙烯酰化反应, 之后再行化学催化聚合反应。

Martin 等 (1992) 报道了一系列单糖与丙烯酸乙烯酯在吡啶中的反应, 得到 6-丙烯酰酯后在 DMF 溶剂中用 AIBN 催化聚合得到聚丙烯酸酯产物。酶催化反应也可用来合成主链含糖分子的线性聚合物 (Patil 等, 1991b)。最近, 还有文献报道利用脂肪酶接枝多糖的反应, 将亲油性基团通过化学反应修饰到多糖上, 脂肪酶被用作催化剂, 在温和的条件下脂肪酶可以催化羟乙基纤维素和硬脂酸乙烯酯发生酯交换反应 (Gu 2003)。该反应还被成功应用在工业增稠产品方面, 如阳离子瓜耳胶 (即 2-羟丙基三甲基氯化铵取代的半乳甘露多糖) 与硬脂酸乙烯酯或丙烯酸乙烯酯的反应。在其他用途方面, 聚乙烯糖还被用来稳定酶, 例如辣根过氧化物酶就可以通过加入聚乙烯糖进行稳定 (Kuhlmeyer 和 Klein, 2003)。很明显, 这些关于酶体系的研究结果表明, 酶催化反应将被越来越多地用于多糖的改性研究。

7.3.2 合成多糖的应用

尽管烯烃的复分解反应在聚乙烯糖的合成中不是一个常用的方法, 但其在某些聚乙烯糖的合成中也具有其特殊的用途 (Mortell 等, 1996; Fraser 和 Grubbs, 1995)。

如前所述, 很多合成多糖都应用在生物医药领域, 下面就对这些研究进展进行阐述。文献已经报道, 合成多糖和生物糖都具有同样的免疫调节作用。合成多糖还可以增强动物对各种疾病的全身或细胞免疫 (Kournikakis 等, 2002)。羧甲基、苄胺基、磺酸基和硫酸基无规取代的合成葡多糖衍生物具有类肝素性能, 如抗凝血性能、对内皮细胞的刺激效应、对大鼠平滑肌细胞的抗增生能力等, 使得合成多糖在血管治疗方面具有重要的意义 (Chaubet 等, 1999)。利用磷酸化酶, 研究者还合成了十八烷基化的两亲性、氟化梳型或接枝结构的多糖共聚物。该类聚合物除了具有新型的生物化性能外, 还有助于解释聚合物结构与性能之间的关系 (Kobayashi 等, 1985; 1994a; 1994b)。

Schuerch 发表了一篇综述, 阐述了具有规整结构的合成多糖模型化合物在过敏、免疫、酶和凝血素的作用机理, 并进一步证明了在生物医药领域具有重要应用价值的天然多糖的结构 (Schuerch, 1992)。在研究卵磷脂或抗体结合体时, 他们注意到合成多糖还可以在细胞表面仿生方面具有重要的意义, 因为卵磷脂或酶能够识别脂质体表面附着的糖基团 (Fraser 和 Grubbs, 1995)。N-丙烯酰基-4-O- (β -D-吡喃半乳糖)- β -D-吡喃葡萄糖胺与丙烯酰胺的共聚物在 ELISA 抗基因试验中显示出了其与抗体具有很好的定位结合能力 (Kallin 等 1989), 因此可以在免疫性试验中用作糖脂和糖蛋白抗基因的替代品。由此, 人们合成了含 3-脱氧-D-甘露-2-辛酮糖酸的聚丙烯酰胺共聚物, 以及人工抗基因产品 (Kosma 和 Gass, 1987)。

从工业化方面考虑, 由不同糖含量的聚合物制备的色谱填料在亲和色谱和特异性蛋白质分离中具有重要的应用价值 (Roy 和 Tropper, 1988; Kobayashi 等, 1985)。类似地, 含糖分子的聚合物手性模板可以用于不对称合成和有机化合物的光识别方面 (Kobayashi 和 Sumitomo, 1980)。由丙烯酸糖酯制备得到的分子印记聚合物可以被用作手性固定相, 用来分离极性溶剂中 CBz-Asp 内的 D-和 L-异构体 (Lin 和 Dordick,

1999)。利用糖分子的亲水特性还可以设计制备反相渗透膜和选择性渗透膜 (Kobayashi 和 Sumitomo, 1980)。因此, 上述这些应用的研究进展将在工业中具有重要的意义。

其他潜在的工业应用还包括在合成橡胶、烷烃类聚合物表面的修饰等。硅橡胶表面具有非常强的疏水性能, 因而在隐形眼镜、手术移植等生物医用方面受到了很大限制。研究表明, 含有葡萄糖、蔗糖或其他碳水化合物的硅聚合物则具有非常好的润湿性和生物相容性 (Mossl 等, 1993; Gerd 和 Stadler, 1991; Volker 和 Stadler, 1998)。侧链接枝 α -溴-3,4,6-三-O-乙酰基-D-葡萄糖胺杀菌剂的聚对乙烷基苯酚可以应用于钢铁的处理 (Keisuke 等, 1985a, b), 在不含盐的条件下该聚合物可以被用作潜在的聚电解质 (Emmerling 和 Pfammennueller, 1983)。

不饱和糖和单体如不饱和酸、酯、丙烯酸类化合物、烯杂环、苯乙烯和马来酸酐的共聚物可以用作增稠剂, 同时这类共聚物也具有很好的生物相容性 (Buchholz 等, 1995)。葡萄糖或蔗糖与丙烯酸、甲代烯丙基磺酸钠、2-甲基丙烯酰基氧乙基磺酸钠或乙烯基膦酸的共聚物也具有很好的生物相容性, 在工业中具有重要的应用价值, 例如可以用作钙、铁和其他离子的多价螯合剂、纺织退浆助剂、漂白剂、印染剂、纸张喷涂成分中的色素分散剂, 以及在皮革工业中用作铬鞣助剂、柔软剂和光亮剂等 (Krause 和 Klimmek, 1984)。

含蔗糖的凝胶在重金属的络合方面也具有很好的应用前景 (Alxanez 等, 1991), 主要通过将蔗糖二元酸和二环氧交联剂交联 (Faulkner, 1977)、酯交换反应或者与有机锡二卤化物的反应得到 (Carraher 等, 1981)。也正如前面所述, 合成多糖在很多方面都具有潜在的应用价值, 不仅仅在生物医药领域, 在工业方面也是如此。毫无疑问, 随着研究的深入, 这些合成多糖的应用领域也将拓宽, 其生物相容性和生物降解性能将是其用作应用材料的关键因素。

7.4 来源于天然多糖的生物降解聚合物

天然多糖 (如淀粉和纤维素) 以及天然木质纤维素聚合物 (植物纤维素如黄麻、树木残枝和农用废弃物) 的应用越来越引起了人们的重视, 并且有望在未来开拓更多新的市场。其中最重要的原因是这些材料具有环境友好性, 并可满足特定的使用寿命要求。同时, 人们也对具有耐久性的石油化工基聚合物制备的使用寿命较短的包装产品和废弃物产生了很多疑问和不满, 因此天然生物聚合物的使用就引起了人们极大的兴趣和关注。由图 7.3 可以看出, 只有可再生的原料具有完整的碳循环周期, 而石油化工基原料则不具备该循环周期。

很多木质纤维素由于其优良的韧性而用作聚合物复合材料的增韧材料, 类似于玻璃纤维增强塑料的机理。如果对纤维素的纤维表面进行处理, 并经过特定的工艺, 可以得到新型的复合材料, 取代玻璃纤维复合材料 (Mohanty 等 2001)。如果聚合物是天然衍生物 (如醋酸纤维), 那么这类复合材料可以称为生物复合材料和绿色降解

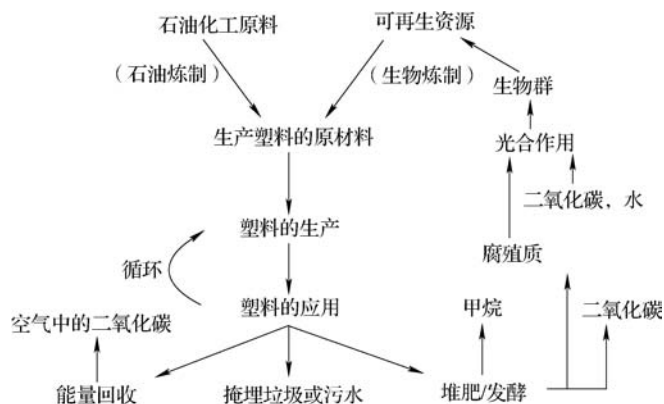


图 7.3 可再生原料的完整碳循环周期和石油化工基原料的不完全碳循环

[注：摘录自 E. Chiellini, Proceedings of UNIDP-ICS International Workshop on Environmentally Degradable Polymers, Nov. 10-15, (1997), p. 32]

复合材料（Mohanty 等，2001）。类似地，添加黄麻的生物降解聚乳酸就比未添加黄麻的非增强聚乳酸具有更好的力学性能（Plackett 等，2003）。文献中有很多关于生物复合材料的综述，并对各种参数、应用前景及可能存在的问题进行了阐述（Kandachar 和 Brouwer，2002；Mohanty 等，2001；Mueller，2001；Mohanty 等，2002）。

由纤维和聚烯烃制备的三维复合材料可以应用于容器、减振器和导热设备等（Takasaki 和 Naito，2002）。除了植物纤维，木质素也往往用作生物降解聚合物（如聚乳酸）的填料，其复合材料具有优异的性能和低廉的价格，因而具有很好的应用前景（Li 等，2003）。

功能化纳米纤维素纤维和纳米微晶与生物降解聚酯或聚丙烯酸的共混体系也具有重要的研究价值（Wimter 和 Bhattacharva，2003）。纳米微晶是一种比木粉更优异的增强剂，由其增强的材料和由层状粘土增强的材料具有类似的性能（Wimter 和 Bhattacharya，2003）。这些新的研究进展表明植物纤维基复合材料具有很好的研究前景。

淀粉基塑料是另一类可以大规模发展的生物降解塑料，Narayan 已经对 19 世纪中期以来该类塑料的发展进行了总结，他对淀粉基塑料的研究作出了重大贡献（Narayan，1997；Bloembergen 和 Narayan，1995）。意大利的 Novamont 公司在商业化生物降解塑料产品和技术方面的研究始终处于领先地位。下面综述近三年来的进展。

很多商业化的淀粉衍生物具有很低的取代度（DS）。最近德国的一个研究机构合成了高取代度（ $DS = 0.5 \sim 2.9$ ）的淀粉，他们通过羧甲基化、磺酰基化、酰化反应，在均相和非均相条件下、在淀粉上引入了阳离子基团，由此制备了具备多种性能的材料（Heinze，2003）。英国的一个研究小组制备了不同长度和不同取代度的淀粉酯（Fang 等，2004）。含有有机片层硅的热塑性淀粉和聚乙烯的纳米化混合物具有非常好的阻隔性能和力学性能（Ganguly 和 Dean，2003）。

文献中已经对一些工业化淀粉在生物降解包装材料的制备中所具有的优势进行了综述 (Nobes 等, 2001), 基于淀粉的生物降解农用地膜是另一类获得大规模应用并且广泛开发的塑料。由改性淀粉和脂肪聚酯可以制备高性能的生物降解产品 (Halley 等, 2001), 文献中对这些材料的配方、模塑工艺、生产规模以及未来的发展前景进行了综述。最近的一篇文献综述了含热塑性聚合物纤维的淀粉基复合材料的制备方法, 该材料可以应用于无纺布网和可抛弃器件的制备 (Bond 等, 2003a)。通过对该类材料的混纺可以制备具有生物组分的纤维, 并且大大降低了材料中淀粉的热降解性能, 使材料的降解温度提高到 180℃ (Bond 等, 2003b)。澳大利亚的一个研究小组已经详细研究了由淀粉和其他生物降解聚合物的共混物所制备的农用地膜以及由此类混合物注塑成型而成的花盆 (Salt, 2002)。

随着新型加工工艺、纳米材料和纳米技术的应用, 大量的研究数据表明, 植物纤维和淀粉在生物降解聚合物复合材料和包装材料方面具有广阔的应用前景。

7.5 由半纤维素制备的生物降解聚合物的前景展望

植物体通常含有三种主要的聚合物成分: 纤维素、半纤维素和木质素, 由这三种成分可以组合成各种复杂的天然复合材料。在软木、硬木、大量农作物如小麦、大米和其他谷类茎秆、甘蔗渣、玉米秆、玉米穗轴、黄麻和棉花秆中, 纤维素是一种主要的成分, 占到总质量的 40%, 其次是 30% 的半纤维素和 20% 的木质素。表 7.2 列出了一些植物体的组成成分。因此纤维素是自然界中一种最丰富的聚合物, 而半纤维素和木质素是第二类较丰富的聚合物。

表 7.2 部分植物体中的纤维素、半纤维素和木质素的含量

原 料	纤维素 (%)	半纤维素 (%)	木质素 (%)
硬木 ^{①②}	43 ~ 47	25 ~ 35	16 ~ 24
软木 ^{①②}	40 ~ 44	22 ~ 59	25 ~ 29
印度蔗糖秆 ^③	45	30	19 ~ 21
小麦秆 ^{①④}	30	35 ~ 38	15
玉米棒芯 ^①	45	35	15
玉米秆 ^①	35	25	35

① Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, D N S Hon, ed. Marcel Dekker, New York (1996), p. 3。

② T E Timell, Adv Carbohydr Chem 19, 247-302 (1964)。

③ 源于作者所在的实验室工作 (2003)。

④ R C Sun, and J Tomkinson, Carbohydr Polym 50 (3), 263-271 (2002)。

纤维素是一种已经得到商业化应用的聚合物材料 (Kemmedy 等, 1985; Hon 和 Shiraishi, 1991; Hon, 1996), 木质素也是经过深入研究和较小规模发展的商业化聚合物材料 (Sarkanen 和 Ludwig, 1971; Glasser 和 Sarkanen, 1989; Lora 和 Glasser, 2002), 而半纤维素的研究却发展较慢。随着对植物体中大量的木质素和纤维素的研究

究, 已经开发了很多废弃物的处理工艺, 特别是在纸浆制备过程中的绿色技术和绿色材料已经成为主要的解决方案。废弃的半纤维素和木质素也将被重新利用, 并产生新的应用价值。

特殊的是, 半纤维素在工业中是很少被分离和应用的。由不同植物得到的半纤维素具有各种复杂的结构。例如, 不同来源的半纤维素, 具有不同的聚合度 (DP)、化学结构以及与木质素的连接方式。在本章将不讨论这些内容, 读者可以参考其他相关综述 (Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, 1995)。

由半纤维素(木多糖)中提取的部分化学成分(图 7.4), 主要应用在化学试剂、溶剂以及生物降解聚合物方面。本节将重点介绍分离后得到的半纤维素的应用。半纤维素本身或者化学改性后都可以作为一种生物降解材料, 也可以通过发酵的方法进行完全水解得到单体, 而后进行聚合。目前已经开发了多种制备乳酸单体的发酵工艺 (Rajgarhia 等, 2003; Minami 和 Kozaki, 2003; Hause 等, 2003; Yun 等, 2003)。聚乳酸是一种非常好的生物降解聚合物, 并且广泛应用于各种商业化塑料 (Oome 等, 2003)。需要强调的是, 天然聚合物是环境友好性材料, 其本身是可以降解的 (Kaplan, 1998), 而且这类材料对环境不具有污染性, 在工业应用中可以达到绿色技术的要求。

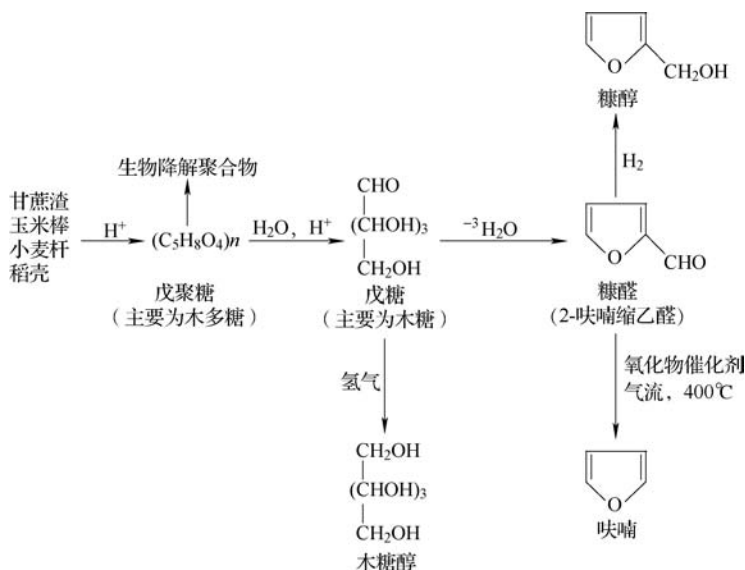


图 7.4 由半纤维素(木多糖)中提取的部分化学成分

通常在制浆的碱性环境中提取木质素的过程中, 半纤维素被降解为复杂的副产品, 且不能再回收利用 (Rydholm, 1965)。近年来, 随着流爆法和水热技术的应用, 使得半纤维素的回收利用成为了可能 (Shimizu 等, 1998; Glasser 和 Wright, 1998;

Varma, 2004)。这些利用非化学试剂的绿色技术有望在未来得到广泛应用 (Sasaki 等, 2003; Varma, 2004), 这些技术不仅具有环境友好性, 还具有一定的经济价值。这也使得半纤维素能够在未来的几年中被开发成为工业用的原材料。尽管由软木提取得到的半纤维素具有很大的差异性, 但由硬木(如蔗糖渣)得到的半纤维素具有很好的均一性, 并主要由木糖聚合物组成。实际上, 本实验室的发展目标正是由蔗糖渣提取得到半纤维素。这在印度是一种很丰富的具有高纯度的以聚合物、齐聚物或单体形式存在的材料, 可以应用于多种领域, 目前在实验室规模上已经取得了很大的成功。

类似地, 小麦茎秆也是另一种在很多国家具有很高产量的植物资源, 含有 35% ~ 38% 的半纤维素 (Sun 和 Tomkinson, 2002)。由超声辐射技术提取得到的半纤维素含有约 70% 的木糖、13% 的阿拉伯糖和 14% 的蔗糖, 在提高聚合物产量的同时也提高了半纤维素的热稳定性, 如果将该技术与其他技术(如流爆法)结合将是一种非常有应用前景的方法。由这种方法提取得到的半纤维素可以在很大程度上保留其原始的结构状态。

最近的文献中也报道了关于木糖胶等半纤维素的各种应用。将淀粉从谷物中提取出来后, 谷壳可以被用来制备高支化度的混合木糖, 进而被用于新的食物胶 (Hromadkova 和 Ebringerova, 1995; Saulnier 等, 1998)。将木糖胶和面筋结合制备的生物降解复合膜也得到了研究 (Kayserilioglu 等, 2003)。通过研究膜材料的力学性能、溶解性能以及透气速率, 发现木糖胶的存在不会对膜性能和透气性能产生影响, 而其力学性能和溶解性能很大程度上依赖于木糖胶在面筋中的含量。

由云杉片提取到的半纤维素齐聚物可制备生物降解水凝胶。首先用 2-(1-咪唑基)甲酸基甲酰基乙基丙烯酸甲酯将半纤维素进行改性, 然后与 2-羟乙基丙烯酸甲酯在氧化还原引发体系中进行共聚, 由此得到的水凝胶是一种透明均相的弹性体材料。由半纤维素和其他的碳水化合物制备的环境友好性生物降解吸收剂, 可以用来除去油污和有毒化学成分, 还可以用来释放杀虫剂或者作为动物的饲料, 这些研究成果最近已经申请专利 (Barresi 等, 2002)。

在另外一项研究中, Gabrielli 等提取出了高分子质量的半纤维素聚合物并系统研究了该半纤维素与壳多糖混合物制备的凝胶 (Gabrielli 等, 2000)。通过碱提取过程, 由白杨树得到的半纤维素的重均分子质量约为 73100g/mol, 数均分子质量约为 48000g/mol (单分散性约为 1.5), 将其与壳多糖 (10% 以上) 混合之后制备了均匀连续膜。当壳多糖含量低于 20% 时, 壳多糖在水中溶胀并形成水凝胶; 当壳多糖含量高于 20% 时, 体系形成了不溶性的凝胶薄膜。通过研究可以认为木糖与壳多糖可以形成共晶结构。

聚合物的晶体排列, 以及木糖上的羧基与壳多糖上的氨基基团之间的静电作用使得二者发生作用并形成水凝胶, 这类材料可以用作生物降解材料 (Gabrielli 和 Gatenbolm, 1998)。半纤维素的其他应用方面包括农业、食品和植物生长促进剂 (Ishihara, 2001)。

半纤维素在药物领域的应用也得到了开发 (Ebringova 和 Heinze, 2000), 但在本章不再赘述。因此可以说, 半纤维素已经被广泛认可作为各种用途的原材料, 包括生物降解聚合物材料。并且, 随着不改变半纤维素结构和不降解半纤维素的分离方法的改进, 半纤维素将会越来越引起人们的重视。糠醛溶剂的大规模合成以及木糖醇的高附加值合成过程, 也使得半纤维素的应用更具吸引力。其他稀有糖分 (如树胶醛糖) 的成功分离也使得半纤维素在未来将成为一种重要的原材料。

7.6 参考文献

- [1] Alvarez C, Strumia M, Bertorello H, (1988), *Polymer Bulletin*, 19, 521–526.
- [2] Alvarez C, Strumia M, Bertorello H, (1991), *Polymer Communications*, 32, 504.
- [3] Andresz H, Richter G C, Pfannemueller B, (1978), *Macromol. Chem.*, 179, 301–312.
- [4] Argyropoulos D S, Menachem S B, (1998), in Kaplan (1998), Chap 12, 292–322.
- [5] Bahulekar R, Tokiwa T, Kano J, Matsumura T, Kojima I, Kodama M, (1998a), *Carbohydr. Polym.*, 37, 71–78.
- [6] Bahulekar R, Tokiwa T, Kano J, Matsumura T, Kojima I, Kodama M, (1998b), *Biotechnol. Tech.*, 12(10), 721–724.
- [7] Ball P, (2002), Dec. 2 *Nature Science News*.
- [8] Bamford C H, Lamee K G Al-, Middleton L P, Paprothy J, Carr R, (1990), *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 99(11-12), 919–30.
- [9] Barresi, F W, Hulsey K, Taylor S J, Schilling K H, (2002), WO 2002102505, dt 12.27.2002.
- [10] Bloembergen S, Narayan R, (1995), *Biodegradable Moldable Products and films comprising starches esters and polyesters*, US Patent 5,462,983.
- [11] Bond E B, Austron J P M, Mackey L N, Noda I, O'Donnell H J, (2003a) US Pat Appl. US 2003109605 AI 20030618.
- [12] Bond E B, Austron J P M, Mackey L N, Noda I, O'Donnell H J, (2003b), US Pat Appl US 2003 092343 AI 20030515.
- [13] Bozzel J J, (2001), 222nd National ACS meeting, Chicago, IL., USA, Aug. 26–30.
- [14] Buchholz K, Yaacoub E, Warn S, Skeries B, Wick S, Boeker M, (1995), *Ger Offen DE 4408391*.
- [15] Caneiro M J, Fernandes A, Figueiredo C M, Fortes A G, Freitas A M, (2001), *Carbohydr. Polym.*, 45, 135–138.
- [16] Carraher, C E, Sperling L H, Bailey W J, Berry T P, Dibenedetto A J, (1983), eds *Polymer applications of renewable resource materials*, Plenum Publishing, NY.
- [17] Carraher C E, Mykytiuk P D, Blaxall H S, Cerutis D R, Linville R, Ciran D G, (1981), CA 139: 138791.
- [18] Chaubet F, Huynh R, Champion J, Jozefonvicz J, Letoureur D, (1999), *Polym. Intl.*, 48(4), 313–319.
- [19] Chen X, Dordick J S, Rethwisch D G, (1995), *Macromolecules*, 28, 6014–6019.
- [20] Doi Y, Shiotani T, (1994), *Baioisaiensu to Indasutori*, 52(10), 795–800.
- [21] Dordick J S, Rethwisch D G, Patil D R, (1991), *PCT Int. Appl. WO 9117255*.
- [22] Ebringova A, Heinze T, (2000), *Macromol Rapid Commun*, 21, 542–556.
- [23] Eby R, Schuerch C, (1982), *Carbohydr. Res.*, 102(1), 131–138.
- [24] Edgar K J, Buchanan C M, Debenham J S, Rundquist P A, Seiler B D, Shelton D T, (2001), *Prog Polym Sci*, 28, 1605–1688.

- [25] Emmerling W N, Pfannemuller B, (1983), *Macromol. Chem.*, 184(7), 1441–58.
- [26] Fang J M, Fowler P M, Sayers C, Williams P A, (2004), *Carbohydr Polym.*, 55(3), 283–289.
- [27] Faulkner R N, (1977), *Surface Coating Sucrose Resin Developments*, ACS Symp. Ser., 41, edn Hickson J L, 176–197.
- [28] Fraser C, Grubbs R H, (1995), *Macromolecules*, 28, 7248–7255.
- [29] Frechet J, Schuerch C, (1969), *J. Am. Chem.Soc.*, 91, 1161.
- [30] Gabriellii I, Gatenholm P, (1998), *J Appl Polym Sci*, 69, 1661–1667.
- [31] Gabriellii I, Gatenholm P, Glasser W G, Jain R K, Kenne L, (2000), *Carbohydr. Polym.* 43, 367–374.
- [32] Galgali P, Varma A J, Puntambekar U S, Gokhale D V, (2002), *JCS Chemical Commun*, 23, 2884–2885.
- [33] Galgali P, Puntambekar U S, Gokhale D V, Varma A J (2004), *Carbohydr. Polym.*, 55(4), 393–399.
- [34] Galgali P, Puntambekar U S, Gokhale D V, Varma A J, (unpublished), laboratory results.
- [35] Ganguli S, Dean D R, (2003), ‘Synthesis of biodegradable plastics based on nano-engineered sweet potato starch/mPE blends’, 226th ACS National Meeting, N.Y., Sept. 7–11.
- [36] Gerd J, Stadler R, (1991), *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 12, 625–632.
- [37] Gilbert R D, Kadla J F, (1998), *Biopolymers from renewable resources*, D L Kaplan, ed., Chap 3, pp 47–93.
- [38] Glasser W G, Sarkaren S (Eds), (1989), *Lignin: Properties and materials*, ACS, Washington.
- [39] Glasser W G, Wright , (1998), *Biomass and Bioenergy*, 14(3), 219–235.
- [40] Gokel G, Durst H D, (1976), *Synthesis*, 168.
- [41] Griffen P, Gibbs I, (2003), Brit. Pat. Appl. 20030226.
- [42] Gross G A, Kalra B, (2002), *Science*, 297(5582), 803–807.
- [43] Gruber H, Knaus S, (2000), *Macromol. Symp.*, 152, 95–105.
- [44] Gu Q-M, (2003), ACS Symp. Ser. 840, 243–252.
- [45] Halley P, Rutgers R, Coombs S, Kettles J, Gralton J, Christie G, Jenkins M, Beh H, Griffin K, Jayasekara R, Lonergan G, (2001), *Starch/Staerke*, 53(8), 362–367.
- [46] Han I S, Bae Y H, Jung D Y, Magda J J, (Nov 2002), US Patent 64750 BI 5.
- [47] Hause B, Rajagarhia V, Suominen P, (Dec 2003), PCT Int Appl No 2003102152 A2.
- [48] Heinze T J, (2003), 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA, March 23–27.
- [49] Hickson J L, Gould R F (1977), *Sucrochemistry*, ACS, Washington.
- [50] Hon D N S. (Ed.), (1996), *Chemical modification of lignoscellulosic materials*, Marcel Dekker, NY.
- [51] Hon D N S, Shirashi N. (Eds), (1991), *Wood and Cellulose*, Marcel Dekker, NY.
- [52] Hromadkova Z, Ebringerova A, (1995), *Chemical Paper*, 49, 97–101.
- [53] Ishihara M, (2001), *Bio Industry*, 18(12), 35–44, from CA 137: 77898.
- [54] Jiri C, Karel F, Jan K, (1978), *Ger Offen DE 2819522*.
- [55] Johnson K E, (1993), *Appl. Environ. Microbio.*, 59(4), 1155–1161.
- [56] Kallin E, Lonn H, Norberg E M, (1989), *J. Carbohydr. Chem.*, 8(4), 597–611.
- [57] Kandachar P, Brouwer R, (2002), *Materials Res. Soc. Proceedings* (2002), 702. (Advanced Fibers, Plastics, Laminates & Composites), 101–112.
- [58] Kaplan D L, (1998), in *Biopolymers from renewable resources*, Springer, Berlin, p. vi.
- [59] Karel F, Jiri C, Jan K, (1980), *Ger Offen DE 3014632*.
- [60] Kayserilioglu B S, Bakir U, Yilaz L, Akkas N, (2003), *Bioresource Technol*, 87(3), 239–246.
- [61] Keisuke K, Yoshiyuki K, Masaaki S, (1985a), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP60192704*.

- [62] Keisuke K, Yoshiyuki K, Masaaki S, (1985b), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP60204795*.
- [63] Kennedy J F, Phillips G O, Wedlock D I, Williams P A, (Eds), (1985), *Cellulose and its derivatives: Chemistry, biochemistry and applications*, Ellis Harwood Ltd, Chichester.
- [64] Kino J, Naruse A, Fukami T, (13 Dec 2002), JP 2002 356535 A2.
- [65] Kirk Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons (1995).
- [66] Kitano H, Ohno K, (1994), *Langmiur*, 10, 4131.
- [67] Kitano H, Sohda K, Kosaka A, (1995), *Bioconjugate Chem.*, 6, 131.
- [68] Klein J, (1987), *Makromol. Chem.*, 188, 1217–1232.
- [69] Kobayashi K, Kamiya S, (1996), *Macromolecules*, 29, 8670–8676.
- [70] Kobayashi K, Sumitomo H, (1980), *Macromolecules*, 13, 234–239.
- [71] Kobayashi K, Eby R, Schuerch C, (1977), *Biopolymers*, 16(2), 415–26.
- [72] Kobayashi K, Sumitomo H, Ina Y, (1983), *Polymer J.*, 15, 667–671.
- [73] Kobayashi K, Sumitomo H, Ina Y, (1985), *Polymer J.*, 17, 567–575.
- [74] Kobayashi A, Goto M, Kobayashi K, Akaike T, (1994a), *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 6, 325–342.
- [75] Kobayashi K, Kobayashi A, Tobe S, Akaike T, (1994b), 'Neoglycoconjugates: preparation and applications', in *Methods in Enzymology*, Lee Y C and Lee R T, (eds), pp. 261–286, and 409–418, Academic Press, San Diego.
- [76] Kobayashi K, Tsuchida A, Usui T, Akaike T, (1997), *Macromolecules*, 30, 2016–2020.
- [77] Kobayashi K, Sumitomo H, Kobayashi A, Akaike T, (1998), *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25(5–7), 655–667.
- [78] Kobayashi K, Tokashiki T, Naha H, Hirose S, Hataleyama H, (2001), 'Biodegradable pH foams derived from molases', in *Recent advances in environmentally compatible polymers, intel collusion' Conf*, 11th, Tsukuba, Japan, Mar 24–26 (1999), ed. J F Kennedy, Kennedy, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.
- [79] Kosma P, Gass J, (1987), *Carbohydr. Res.*, 167, 39–54.
- [80] Kournikakis B, Simpson M L, Cherwonogrodsky J W, (2002), US 6444210 B1 20020903.
- [81] Koyama Y, Yoshida A, Kurita K, (1986), *Seikei Daigaku Kogakuba Kogaku Hokku*, 41, 2749–2750.
- [82] Kraska B, Mester L, (1978), *Tet. Lett.*, 46, 4583–4586.
- [83] Krause F, Klimmek H, (1984) *PCT Int. Appl. WO 9401476*.
- [84] Kuhlmeier C, Klein J, (2003), *Enzyme & Microbial Technol.*, 32(1), 99–106.
- [85] Kunz M, (1993), in *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Descotes G (ed.), VCH, Weinheim, Germany.
- [86] Lee B, Pometto A L III, Fratzke A, Bailey T B (1991), *Jr., Appl. Environ. Microbiol.*, 57, 678.
- [87] Lesko M J, Sheppard N F, (1994), *Mat Res Soc Symp Proc* 331(193–8) CA 121: 163944.
- [88] Li J, He Y, Inoue Y, (2003), *Polymer Intl.*, 52(6), 949–955.
- [89] Lin J W-P, Schuerch C, (1972), *J. Polym. Sci.*, A-1, 10, 2045.
- [90] Lindblad M S, Ranucci E, Albertsson A-C, (2001), *Macromol Rapid Commun*, 22(12), 962–967.
- [91] Liu X C, Dordick J S, (1999), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym.Chem.*, 67, 1665–1671.
- [92] Lora, J H, Glasser W G, (2002), *J. Polymers and the Environment*, 10(1/2), 39–48.
- [93] Martin B D, Ampofo S A, Linhardt R J, Dordick J S, (1992), *Macromolecules*, 26, 7081–7085.
- [94] Maruyama, Ishihara T, Adachi N, Akaike T, (1994), *Biomaterials*, 15(13), 1035–1042.
- [95] Minami M, Kozaki S, (2003), EP 1281766 A2.
- [96] Mohanty A K, Hokens D, Misra M, Drzal L T, (2001), *Proceedings of the American Soc. for Composites, Technical Conf.*, 16, 652–663.

- [97] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T, (2002), *Polymeric Materials Science & Engineering*, 86, 341–342.
- [98] Mortell K H, Weatherman R V, Kiessling L L, (1996), *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2297–2298.
- [99] Mossel E, Gruber H, Greber G, (1993), *Angew. Makromol. Chem.*, 205, 185.
- [100] Mueller D H, (2001), Conf. Proceedings – Initial Non-Woven Technical Conf., Baltimore, MD, USA, Sept 5–7, 652–669.
- [101] Nakagawa T, Higushi A, Nin S, Taniguchi W, Hara T, Nakajima Y, (1994), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06145074*.
- [102] Narayan R, (1997), in *Paradigm for successful utilization of renewable resources*, Sessa D J and Willett J L (eds), Chap. 6, AOCs Press, Champaign, Illinois, USA. Presented at the 88th AOCs Annual Meeting & Expo, May, 1997.
- [103] Narumi A, Kaga H, Satoh T, Kakuchi K, (2003), *Polym Preprints (ACS)*, 44(2), 869–870.
- [104] Nishimura SI-, Matsuoka K, Kurita K, (1990), *Macromolecules*, 23, 4182.
- [105] Nishimura SI-, Matsuoka K, Furuike T, Ishii S, Kurita K, Nishimura K M, (1991), *Macromolecules*, 24, 4236–4241.
- [106] Nobes G A R, Orts W J, Glen G M, Gray G M, Harper M V, (2001), 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, USA, Aug 26–30.
- [107] Onishi K, Hisanaka, T, (29 July 2003), *JP 2003210520 A2*.
- [108] Oome H, Kumasawa S, Kumaki J, (2003), *JP 2003342459 A2*.
- [109] Pacitti S, (2003), *Plastics in Packaging*, 24, 14–16.
- [110] Patil D R, Dordick J S, Rethwisch D G, (1991a), *Macromolecules*, 24, 2462–2463.
- [111] Patil D.R., Rethwisch D.G., Dordick J.S., (1991b), *Biotechnol. Bioeng.*, 1991, 37, 639.
- [112] Plackett D, Logstunp Anderson T, Batsberg-Pedersen W, Nielsen L (2003), *Composites Science & Technology* 63(9), 1287–1296.
- [113] Rajgarhia V, Casleson S, Ulson P, Suominen H, Pirkko B, Hause B, (2003), PCT Int Appl NO 2003102201 A2.
- [114] Rios P, Bertorello H, (1997), *J. Appl. Poly. Sci.*, 64, 1195–1201.
- [115] Rydholm S A, (1965), *Pulping processes*, John Wiley and Sons, NY.
- [116] Roy R, Tropper F D, (1988), *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1058.
- [117] Ruckel E R, Schuerch C, (1966a), *J. Org. Chem.*, 31, 2233.
- [118] Ruckel E R, Schuerch C, (1966b), *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2605.
- [119] Ruckel E R, Schuerch C, (1997), *Biopolymers*, 5, 515.
- [120] Salt D, (2002), *Chemistry in Australia* 69(5), 15–17.
- [121] Sarkanen K V, Ludwig C H (eds), (1971), *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*, John Wiley & Sons, NY.
- [122] Sasaki M, Adschiri T, Ariai K, (2003), *Bioresources Technol.*, 86(3), 301–304.
- [123] Saulnier L, Chanliaud E, Thibault, J F, Despre, D, Messenger A, (1998), *Carbohydr as Org Raw Mat*, IV, Wein, and WUV, 132–138.
- [124] Schuerch C, (1981), *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, 39, 157.
- [125] Schuerch C, Fornes R, Gilbert R D, eds, (1992), in *Polym. Fiber Sci.: Recent Adv*, VCH, NY, 9–16.
- [126] Scott G, Gilead D. eds, (1995), *Degradable Polymers: Principles and Applications*. Chapman & Hall: London, 416 pp.
- [127] Scott G, Wiles D M (2002a), *Degradable Polymers*, pp. 1–15, Kluwer Acad., Dordrecht.
- [128] Scott G, Wiles D M (2002b), *Degradable Polymers*, pp. 449–479, Kluwer Acad., Dordrecht.
- [129] Shah S C, Smid J, (1978), *J Amer Chem Soc*, 100, 1426.
- [130] Shimizu K, Sudo K, Uno H, Ishihara M, Fujii T, Hishiyama S, (1998), *Biomass and Bioenergy*, 14(3), 195–203.

- [131] Shogren R L, (1998), in *Biopolymers from renewable resources*, Kaplan, D L, ed., Springer, Berlin Chap 2, 30–45.
- [132] Sharkey P F, Eby R, Schuerch C, (1981), *Carbohydr. Res.*, 96(2), 223–9.
- [133] Smid J, Shah S, Sinta R, Varma A J, Wong L (1979a), *Pure & Appl. Chem.*, 51, 111–122.
- [134] Smid J, Varma, A J, Shah S C, (1979b), *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 19, 5764–5769.
- [135] Sun R C, Tomkinson J, (2002), *Carbohydr Polym* 50(3), 263–271.
- [136] Takasaki T, Naito T (2002). JP 2002294543 A2 20021009.
- [137] Tkacz J S, Lampen J O, Schuerch C, (1972), *Carbohydr. Res.*, 21, 465.
- [138] Tokiwa Y, Fan H, Hiraguri Y, Kurane R, Kitagawa M, Shibatani S, Maekawa Y, (2000), *Macromolecules*, 33, 1636.
- [139] Tweeddale H J, Batley M, Redmond J W, (1994), *Glycoconjugate J*, 11(6), 586–592.
- [140] Uryu T, Schuerch C, (1971), *Macromolecules*, 4, 342.
- [141] Uryu T, Libert H, Zachoval J, Schuerch C, (1970), *Macromolecules*, 3, 345.
- [142] Uryu T, Hagino A, Terui K, Matsuzaki K, (1981), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. edn*, 19, 2313–2329.
- [143] Varma A J, (1979), *Polysalt complex formation and catalysis by poly(crown ethers)*, Ph.D. Thesis, State University of New York, College of Environmental Science & Forestry, Syracuse, New York.
- [144] Varma A J, (2003), *Chemical Industry Digest*, Blockdale Publishers, Mumbai, India, July-Aug. issue, pp. 67–73.
- [145] Varma A J, (2004), Unpublished results from this laboratory.
- [146] Varma A J, Schuerch C, (1981), *J. Org. Chem.*, 46(4), 799–803.
- [147] Varma A J, Smid J, (1977), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 1189–1197.
- [148] Varma A J, Majewicz T and Smid J, (1979), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 17, 1573–1581.
- [149] Vert M, Dos Santos I, Ponsart S, Alauzet N, Morgat J L, Coudane J, Garrau H, (2002), *Polym International*, 51(10), 810–844.
- [150] Volker von B, Stadler R, (1998), *Polymer*, 39, 1617.
- [151] Winter W T, Bhattacharya D, (2003), 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA, Mar 23–27.
- [152] Yoshida T, Kang B W, Hattori K, Mimura T, Kaneko Y, Nakashima H, Premanathan M, Aragaki R, Yamamoto N, Uryu T, (2000), *Carbohydr. Polym.*, 44(2), 141–150.
- [153] Yun J S, Wee J Y, Ryn H W, (2003), 'Enzyme and Microbial Technol.', 33(4), 416–423.
- [154] Yura H, Goto M, Tanaka N, Sakurai Y, (1997), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 09221524*.
- [155] Zachoval J, Schuerch C, (1969), *J Amer Chem Soc*, 91, 1165.
- [156] Zhou W J, Wilson M, Kurth M J, Hsieh YL, Krochta J M, Shoemaker C F, (1997), *Macromolecules*, 30, 7063.
- [157] Zhou W J, Kurth M J, Hsieh Y L, Krochta J M, (1999), *Macromolecules*, 32, 5507–5513.

第 8 章 天然纤维增强生物降解聚合物复合材料

D Plachett, Riso National Laboratory, Denmark

8.1 前言

由纤维增强聚合物基质得到的复合材料，由于具有较好的强度、韧性、耐久性和较轻的质量等性能，使其在结构材料的应用中越来越重要（Starr, 1999）。目前复合材料广泛应用于建筑、航空、船舶、海洋、运输和一些特殊的材料如风机叶片。聚合物基质树脂除不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯和热塑性塑料（如聚丙烯）外，还可根据其产品的特殊需求而变化。复合材料增强用的高强度纤维有玻璃纤维、芳香尼龙纤维和碳纤维。实际应用于商业复合材料的聚合物和纤维都是由非再生石油化工资源得到的，而由天然木材和植物纤维增强的复合材料已经得到了快速发展并应用到建筑材料和汽车内部组件材料方面（Evans 等, 2002）。

为了解决目前快速消耗的不可再生资源的紧缺问题和由此类资源制备的产品引起的环境问题，许多国家已经推进开展“绿色化学”，并利用自然界的资源制备绿色产品，开始开发环境可再生和与环境相容性好新产品的开发。复合材料理所当然地成为了新的范例，并且其可观的利益促使生产商们开始开发新的“绿色”复合材料。

本章将主要介绍天然纤维增强生物降解聚合物复合材料的研发。这种类型的复合材料目前仍处在初级阶段，虽然很多加工工艺和产品研发早在 20 世纪 80 年代已经开始，但目前此项技术仍然只有少部分得到商业化应用。关于绿色植物纤维增强生物降解聚合物复合材料最早的研究是由位于德国 Braunschweig DLR（Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt）的结构机械研究所完成的，他们在 1989 年开始了生物降解复合材料项目的研究（Hermann 等, 1998；Riedel 和 Nickel, 1999；Nickel 和 Riedel, 2001）。总体来说，从自然界可以源源不断得到的原材料大大推动了关于生物降解复合材料的研究。

尽管各个国家的情况有所不同，但是复合材料逐渐增加的应用需求与其最终在焚烧处理变得不可行时所引起的矛盾越来越严重。复合材料通常由两种不同的材料组成，这使得它们的回收和重新利用不容易实现。作为一种替换方案，利用生物降解聚合物和生物纤维（木材或者植物纤维）可以为来源于可再生资源的、完全生物降解的复合材料的制备提供一种解决方案，关于这些内容在最近的一些文献综述中已经得到阐述（Mohanty 等, 2000b, 2002）。

8.2 聚合物增强用天然纤维

木材或者植物纤维在聚合物增强材料中由于其自身一些优点而被应用。例如，成本低、质轻和对加工设备的无磨损性，能够吸收声音，具有热绝缘性能和良好的力学性能。木材或者植物纤维增强非生物降解热塑性材料，如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯和聚酯，已经有很多文献报道（Bledzki 和 Gassan，1999；Kamdachar，2002）。天然纤维增强热固性材料，如环氧和聚氨酯，也同样得到广泛研究。不同文献中植物纤维的密度和力学性能总结如表 8.1 所示（Lilholt 和 Lawther，2000；Kandachar，2002；Bledzki 和 Gassan，1999；Wambua 等，2003）。

表 8.1 由文献总结得到的纤维的密度和力学性能

纤维类型	密度（%）	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	屈服伸长率（%）
玻璃纤维（E-glass）	2.5	2000 ~ 3500	70	2.5 ~ 3.0
大麻纤维	1.5	550 ~ 900	30 ~ 70	1.6
亚麻纤维	1.5	345 ~ 1500	28 ~ 80	1.2 ~ 3.2
黄麻纤维	1.45	200 ~ 800	10 ~ 55	1.2 ~ 1.8
剑麻纤维	1.33	100 ~ 850	9 ~ 38	2.0 ~ 3.7
椰子壳的纤维	1.25	130 ~ 220	4 ~ 6	15 ~ 40
苧麻纤维	1.5	400 ~ 938	44 ~ 128	1.2 ~ 3.8

注：数据摘录自：Liholt 和 Lawther，2000；Kandacher，2002；Bledzki 和 Gassan，1999；Wambua 等，2003。

从商业化的观点来看，在天然纤维增强复合材料领域发展最快的是木材-塑料产品，典型的应用是以聚丙烯或者聚乙烯为基质材料。这类产品在北美被广泛应用于户外装饰，并且显示出了巨大的市场潜力。其他木材-塑料产品的应用包括作为铁路连接材料、房屋覆层、窗户和门的框架及磨具。纤维的含量通常在 30% ~ 70% 的范围内。在美国，大量的木材-塑料装饰产品都以回收的聚乙烯作为基质材料。其工艺技术与现在的挤出和注塑工艺基本相同，只是利用低密度的纤维和加工助剂做了一些调节。另外一种快速发展并应用于汽车零部件的是由木材或者植物纤维与热塑性或者热固性树脂复合制备的模塑纤维增强复合材料面板。实际上，目前所有的交通工具生产商都应用这些复合材料生产内部零件，如门板、汽车顶棚、行李架和汽车轮胎罩等。

8.3 天然纤维增强聚羟基烷酸酯复合材料

聚羟基烷酸酯（PHA）是一类由自然界中能量特定细菌直接合成的生物聚合物，这种类型的聚合物通常是以细胞的能量贮存方式存在。目前，大部分研究都集中在聚羟基丁酸酯（PHB）上（图 8.1）。PHB 最早是由

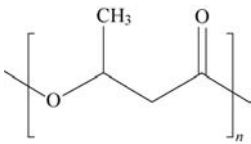


图 8.1 聚羟基丁酸酯（PHB）的结构

Lemoigne 分离并进行结构表征的一种 PHA 聚合物 (Lemoigne, 1926)。之后, PHB 和其他由细菌合成的 PHA 类被广泛研究, 结果表明细菌可以生产大量不同类型的 PHA 聚合物和这种类型的共聚合物 (Steinbichel, 1995)。PHB 的一个缺点就是由其制备的材料较脆, 而共聚合物聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯) (PHBV) 是具有柔韧的材料, 并且已经引起了巨大的商业关注 (Astar 和 Gruys, 2002)。

总结 PHA 和 PHB 及 PHBV 的研究进展, 可以看出这类聚合物也可用作生物降解复合材料中的基质材料。用增强的 PHA 纤维的包括木材 (Reinsch 和 Kelley, 1997; Peterson 等, 2002)、麦草 (Avella 等, 2000a, 2000b)、菠萝叶纤维 (Lao 和 Netravali, 1999) 和黄麻 (Khan 等, 1999) 等。

8.3.1 天然纤维增强聚羟基烷酸酯复合材料的力学性能

关于天然纤维增强 PHA 复合材料力学性能的研究较多, 本节将对一些研究的重要发现进行讨论。菠萝叶纤维增强 PHBV 复合材料是通过膜压技术制备的, 即将纤维层加到 PHBV 层中间通过热压而成 (Luo 和 Netravali, 1999)。拉伸强度和弯曲强度测试是分别通过复合材料操作台切割试验完成的。在纤维的质量分数为 30% 时, 最大拉伸强度和最大弯曲强度分别约为 56MPa 和 86MPa, 相对于未增强 PHBV 材料的拉伸强度和弯曲强度分别增加了 100% 和 60%。其断裂拉伸应变和屈服弯曲应变都有所降低。当纤维的质量分数为 20% 时, 其拉伸强度和弯曲强度分别有 32% 和 75% 的增加。作者还尝试将三个角度 $0^\circ/90^\circ/0^\circ$ 排列的纤维层插入 PHBV 基质层中, 其最上层和底层的纤维的质量分数为 25%, 中间一层为 50%。通过显微镜研究含 30% 质量分数的菠萝叶纤维增强 PHBV 复合材料的拉伸断裂表面, 结果表明一些纤维已经在表面处断裂, 而另外一些纤维则被拉出了聚合物基质, 且纤维表面没有任何聚合物粘附。这些研究结果表明纤维和聚合物基质之间具有较弱的作用力, 通过增强界面剪切强度的表面处理可以提高复合材料的力学性能, 利用表面改性植物纤维提高生物降解复合材料的性能的方法在文献中也进行了相关综述 (Mohanty 等, 2001)。

Khan 等 (1999) 研究用不同的助剂对黄麻纤维进行处理以增强热压 Biopol™ 复合材料的性能。Biopol™ 材料的基质树脂都为 PHBV, 该聚合物最初是由 ICI 开发, 但后来又被美国的 Metabolix 公司收购。黄麻通常用于与聚合物薄膜片材结合制备各种织物, 黄麻的处理剂包括丙烯酸 2-乙基己酯 (3%)、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷 (2%) 和乙烯基三甲氧基硅烷 (0.5%)。经这些处理剂处理过的复合材料的力学性能要比处理前高 80% 以上。

Mohanty 等 (2000a) 利用化学处理过的黄麻纤维制备了 Biopol™ 复合材料, 他们发现这些材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度以及弯曲模量都较纯的 Biopol™ 材料分别有 194%、79%、166% 和 162% 的提高。将 10% 的丙烯腈接枝到黄麻纤维上时, 其拉伸强度可以提高 102%; 而将 25% 的丙烯腈接枝到黄麻丝上时, 其相应的拉伸强度只提高了 84%。经过碱处理的纤维要比化学接枝或脱蜡处理的纤维具有更好的力学性能。

Plachett 和 Andersen (2002) 利用膜压技术制备了在中间夹有无纺黄麻网的黄麻

增强 PHB 复合材料，加热阶段是在真空环境中进行的。该方法的优势在于：无需对纤维网进行干燥处理；减少了复合材料中的空洞；增强了片层间的合并；降低了聚合物或纤维的热氧化或水解的可能性。

图 8.2 给出了该过程的示意图 (Plackett 等, 2003)。在 190 ~ 220℃ 的范围内，制备了纤维质量分数为 40% 的复合材料，其拉伸强度约为 70MPa，而未增强聚合物材料的拉伸强度仅为 20MPa。同时，该复合材料的弹性模量有 2 ~ 9GPa 的增加。图 8.3 给出了该材料在各种温度下的力学性能测试结果 (Plackett 和 Andersen, 2002)，可以看出在较高的加工温度下，材料的断裂伸长率和强度都有所降低，这可能是由于 PHB 基质树脂发生的热降解所致。

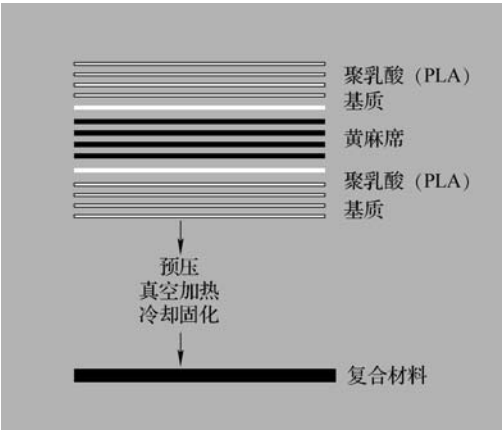


图 8.2 利用薄膜堆积方法制备天然纤维（如黄麻）增强 PLA 复合材料的过程示意图

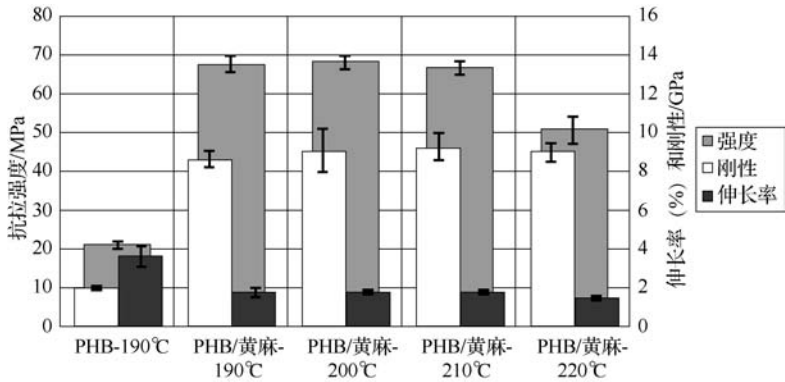


图 8.3 PHB 和黄麻增强 PHB 复合材料在各种温度下的力学性能

研究者们还用汽爆小麦秆和大麻纤维对 PHB 进行增强处理 (Avella 等, 2000a, 2000b)，小麦秆与 PHB 树脂在 Brabender 混合器中于 180℃ 下反应 5min，他们根据线性弹性断裂机理计算得到材料临界应变释放速率和临界应力强度。结果表明，汽爆纤维对 PHB 的增强起到了显著作用，这是由于在 PHB 基质树脂和纤维之间形成了很强的作用力，汽爆纤维表面产生了更多的羟基，可以增强纤维与基质树脂之间的氢键作用。作者认为纤维增强 PHB 复合材料可以在农用地膜和移植技术中得到应用，材料的生物降解性能将是这些应用的关键因素。

基于 Biopol™ 的木纤维增强 PHB 复合材料的力学性能和生物降解性能也得到了研究 (Peterson 等, 2002)。将交错、干燥的无纺木纤维网与一层 Biopol™ 树脂进行热压固化制备得到预浸料，这是一种待铸膜的网状无纺纤维材料或预浸渍无捻粗纱与

树脂的混合体系,其中纤维的质量分数分别为0、15%、20%和25%。复合材料拉伸的统计数据结果表明,压力、温度、加热时间和加压时间都对复合材料的强度和模量有一定的影响。温度对材料的拉伸强度影响最大,例如拉伸强度可以由210℃时的23MPa降低到240℃时的17MPa;弹性模量在经历同样的温度变化时,可以由2.9GPa变为2.15GPa。Gatenholm等(1992)用溶解后的纤维素浆纤维增强 PHB 均聚物,当以含羟基戊酸酯的共聚物为基质时,所制备的复合材料虽然很脆,但其冲击强度和断裂伸长率都有很大程度的提高。

Wollerdorfer 和 Bader 等(1998)将不同的植物纤维与生物降解聚合物体系进行挤塑后再注塑成型,由于纤维材料具有很低的本体密度,故挤出机的进料需手动控制。含有 Biopol™树脂与25%质量分数的纤维素纤维(或黄麻纤维、表面改性树脂预处理的黄麻)的复合材料的拉伸强度为30~35MPa,表明这几种纤维对复合材料增强效果并没有明显的改善。比较合理的解释为:在加工过程中纤维的长度有大幅度的降低,然而在纤维增强基质树脂体系中力学性能大幅度的提高可归因于纤维与基质界面之间较强的作用力,例如在纤维基淀粉体系中的情况。

将亚麻纤维与 PHB 的氯仿溶液进行混合制备得到亚麻增强 PHB 复合材料,将溶剂蒸出后得到的网状结构切成小块(Shanks 等,2004),然后再进行热压成型得到复合片材。作者推断,亚麻增强 PHB 或亚麻增强 PHBV 复合材料将比以往已经商业化的热塑性聚合物材料具有更好的力学性能。Wong 等(2002)还研究了增塑剂在亚麻增强 PHB 复合材料中的应用,首先将一定质量分数的亚麻纤维加入增塑剂中,在120℃下加热8h之后,过量的增塑剂被丙酮溶剂析出,纤维材料中残余的溶剂可以在真空环境中被除去。纤维/聚合物体积比为1/1的亚麻增强 PHB 复合材料的制备过程为:先将 PHB 溶于氯仿溶液,然后将增塑剂改性的纤维加入该溶液中即可。待溶剂被蒸出后得到的网状结构被切成小片,然后进行热压成型得到复合物片材。制备的试样在70℃下淬火处理3h后,其中的 PHB 可以结晶并与纤维形成交错网状结构。作为对比,不添加亚麻的含有4%体积分数增塑剂的 PHB 复合材料经过与亚麻增强 PHB 复合材料相同的处理过程,采用动态机械分析法(DMH)对该复合材料在弯曲状态下的性能进行评估。

以三醋酸甘油酯和聚乙二醇为增塑剂,可以使复合材料的损耗模量(G'')有很大程度的提高,即在材料的变形过程中,能量可以热的形式耗散。这是由于增塑剂的加入改变了纤维表面的自由能,进而使得纤维和材料之间产生很强的结合力。表8.2列出了天然纤维增强 PHA 复合材料的力学性能数据。

表 8.2 天然纤维增强 PHA 复合材料的力学性能

纤维类型和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	参 考 文 献
黄麻纤维 (25%)	Biopol™ D300G	挤出/热压成型	33.6	N. S.	N. S.	N. S.	Wollerdorfer 和 Bader (1998)
菠萝纤维 (30%)	PHBV (Zeneca)	压膜/热压成型	55.8	2.25	86.0	2.45	Luo 和 Netravali (1999)

(续)

纤维类型和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	参 考 文 献
黄麻纤维 (40%)	PHB (Biomer)	压膜/真空热成型	68	8.5	N. S.	N. S.	Plackett 和 Andersen (2002)
木纤维 (18%)	Biopol™D400GN	热压网和粒子	23	2.9	N. S.	N. S.	Peterson 等 (2002)

8.3.2 天然纤维增强聚羟基烷酸酯复合材料的生物降解性能

从实际应用的角度出发，植物纤维基生物降解复合材料的生物降解性能是非常重要的一个指标，但是这方面的文献报道很少。最近的一篇文献报道中，只有有限的内容涉及对植物纤维增强 PHA 复合材料的生物降解性能。

Peterson 等 (2002) 利用高温机械制浆技术制备了基于 Biopol™ 的热压型复合片材，在前期研究的优化参数条件下对该材料的生物降解性能进行评估。不同纤维含量的复合材料在活化淤泥中于 40℃ 下培育 5 个星期，其生物降解性能通过测试材料的质量变化进行评估。研究结果表明，木纤维增强 Biopol™ 复合材料具有比纯 Biopol™ 较快的降解速率。例如，含 25% 质量分数纤维的复合材料具有平均约 55% 的质量损失，而相应的未经增强的聚合物材料在相同时间内的质量损失仅为 15%；当木纤维的质量分数达到 15% 时，复合材料具有最快的降解速率。研究者推断，纤维可以看做是材料内部的导管，使细菌更易进入材料内部并引起较高的降解速率。Mohanty 等 (2000c) 也研究了基于 Biopol™ 复合材料的降解性能，他们发现未经改性的 Biopol™ 具有 34% 质量分数的损失，而经脱蜡处理和碱处理、丙烯腈接枝的纤维基 Biopol™ 复合材料在同样条件下的质量损失分别为 56%、42% 和 37%。

与之之前的研究结果相比较，Avella (2000a) 还发现含 30% 质量分数的汽爆小麦秆纤维增强 PHBV 复合材料在长期的掩埋测试中具有与未改性 PHBV 相同的降解性能。在抛弃处理模拟测试中，该复合材料的降解速率要比未改性 PHBV 的慢。这些研究结果表明，具体的纤维种类和生物降解过程对测试结果具有重要的影响。

8.3.3 天然纤维增强聚羟基烷酸酯复合材料的加工工艺

已有文献报道，在实验室中成功通过多种技术对天然纤维增强 PHA 复合材料进行加工，其中至少要考虑两个重要的因素：加工过程对纤维的影响和加工过程对聚合物降解过程的影响。对于第一点，Wollerdorfer 和 Bader (1998) 的研究工作表明，在挤出过程中的纤维断裂可能会抑制复合材料力学性能的提高。在实际应用中，就要使复合材料在挤出机中不发生该类情况。对于第二点，例如 PHB 就会在远低于其熔点温度的情况下发生热降解，在纤维增强 PHB 复合材料的加工工艺研究中，发现聚合物断裂产生的有毒有机酸可以促进纤维的降解，进而降低了材料的力学性能 (Gatenholm 等, 1992; Gatenholm 和 Mathiasson, 1994)。如图 8.3 所示，Plackett 和

Andersen (2002) 的研究发现, 在 220℃ 下加工黄麻增强 PHB 复合材料时, 复合材料的拉伸强度就有所降低。如果加热过程未处于真空环境中, 那么材料的降解性能和拉伸强度的降低有可能会发生在更低的温度下。

8.3.4 天然纤维增强聚羟基烷酸酯复合材料的其他性能

很多研究者还探索了含 PHA 的生物降解复合材料中天然纤维对聚合物结晶的影响, Reinsch 和 Kelley (1997) 利用调控差热扫描量热分析仪 (MDSC) 和热台显微镜研究了在各种纤维存在下的 PHB 和 PHBV 的结晶度和结晶形态。通常, 纤维含量的增加可以提高聚合物玻璃态或熔融态的结晶速率。然而, 由调控差热扫描量热分析仪的分析结果表明, 改性和未改性的聚合物材料最终具有相同的结晶度。麦秆纤维对 PHBV 的结晶行为具有类似的影响 (Avella 等, 2000a)。光学显微镜的研究结果也表明, 通过添加纤维素和硅烷偶联剂, 可以提高 PHB 或 PHBV 的成核速率 (Shanks 等, 2004)。

8.4 天然纤维增强聚乳酸复合材料

随着美国 Carhill-Dow 公司对商业化聚乳酸 (PLA) 的大规模开发, 对聚乳酸的研究引起了人们的关注 (Drumright 等, 2000)。实际上, 该聚合物已经在高附加值的医药领域应用了很多年, 直到 Carhill-Dow 公司首次开发了批量化生产用于包装或服装领域的聚乳酸薄膜或纤维的工艺。在该公司的生产工艺中, 聚乳酸是以玉米淀粉作为起始原料, 将其依次转化为简单的糖和乳酸; 随后将乳酸水溶液进行缩合反应制备低相对分子质量的聚乳酸预聚物, 将预聚物再转化为交酯异构体的混合物并进行分离纯化; 最后在锡类催化剂的引发下开环聚合得到高分子质量的聚乳酸。图 8.4 为由缩合聚合或开环聚合制备聚乳酸的示意图。

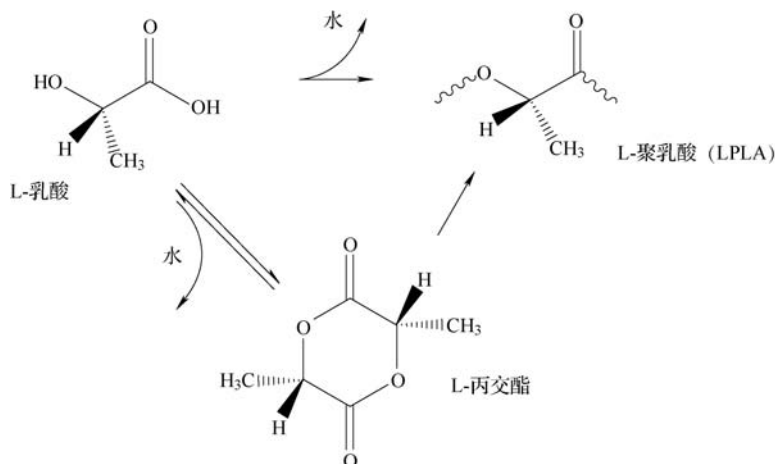


图 8.4 由 L 乳酸经直接的缩合聚合和 L 交酯经开环聚合制备 PLA 聚合物的示意图

由于聚乳酸具有生物降解性能可以由再生资源合成且具有类似于聚苯乙烯的性能,所以聚乳酸的研究具有巨大的商业价值。与其他生物聚合物相比较,聚乳酸具有比热塑性塑料(如聚乙烯和聚丙烯)更低廉的价格,和聚对苯二甲酸乙二醇酯的价格相近。可能是由于聚乳酸的规模化生产刚刚起步,使得聚乳酸作为基体树脂在天然纤维增强生物复合材料方面的研究相对较少。

8.4.1 天然纤维增强聚乳酸复合材料的力学性能

本节将综述聚乳酸与天然纤维组合制备复合材料的力学性能测试。利用膜压工艺将无纺黄麻网与挤出聚乳酸薄膜制备成黄麻增强聚乳酸复合材料,其中纤维的质量分数为40%,且在加热过程中体系保持真空状态(Plackett等,2003)。该复合材料的拉伸测试结果表明,复合材料的拉伸强度可以提高2倍,张力模量可以提高三倍(图8.5)(Plackett等,2003)。然而,与未改性的聚乳酸相比,黄麻纤维素的加入对复合材料的冲击强度影响不大,而最大屈服伸长率却有略微的降低。

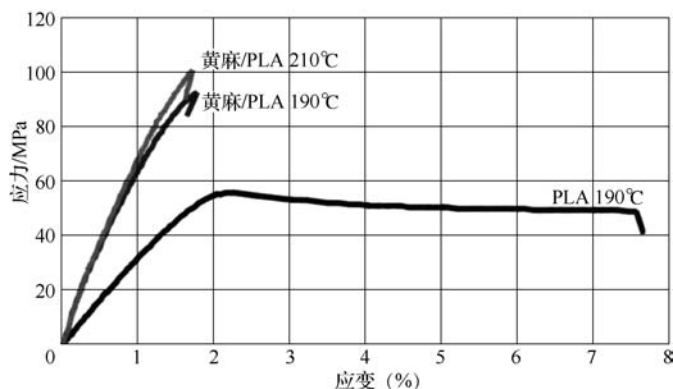


图 8.5 膜压黄麻纤维增强 PLA 复合材料的拉伸测试结果 (Plackett 等, 2003)

Oksman 等(2000)手动将亚麻纱从双螺滚挤出机的侧边进口加入,制备得到亚麻增强聚乳酸复合材料。根据浸料的速度和亚麻纱每米的质量可以计算得到复合材料中纤维的含量,挤出物进行压制成型制备测试样品。结果显示,亚麻纤维的加入并未对材料的拉伸强度产生太大的影响,研究者认为这可能是由于亚麻纤维与聚乳酸之间较低的粘合力所致。相比而言,纤维的加入提高了复合材料的弹性模量,但当纤维质量分数由30%增加至40%,其弹性模量却又有所降低。研究者认为,压制过程有可能会影响到复合材料样品在不同方向上的纤维取向,进而影响其弹性模量。另一个试验中,以三醋酸甘油酯为增塑剂,发现当三醋酸甘油酯的质量分数在5%时,冲击强度达到最大值。而且,当增塑剂质量分数为10%~15%时,材料的弹性模量有很大程度的降低。研究者认为三醋酸甘油酯的加入改变了纤维的结构,进而使得纤维变脆。

增塑剂改性的亚麻纤维也被用于聚乳酸的增强改性(Wong等,2003)。在这种情况下,增塑剂包括柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯和三醋酸甘油酯,DMA技术用于

复合材料的性能表征。结果发现,增塑剂的使用使材料的储能模量 G' (即材料的弹性模量和弯曲变形能量的一种储存方式) 有很明显的增加,这可能是由于基质树脂对纤维表面的覆盖产生了光滑的表面复合形态所致。

注塑亚麻纤维增强聚乳酸复合材料是 EU FAIR 的“源于农业资源的天然纤维增强新型功能化生物聚合物复合材料”计划的一个研究部分,旨在研究聚乳酸复合材料在汽车工业中的潜在应用 (Schonweitz, 2001)。当亚麻纤维的质量分数为 20% ~ 40% 时,复合材料的拉伸强度没有明显提高,这可能是由于纤维与聚乳酸之间较弱的结合力所致 (Lanzilotta 等, 2002)。另一个重要原因是在加工过程中纤维的长度严重减小。复合材料的弹性模量随着亚麻纤维含量的增加而线性提高。通过在反应型挤出过程中对纤维的化学处理和聚合物的改性修饰可以制备增强型复合材料,但同时会造成生产成本的提高。

将商业化纸张样的洋麻纤维通过在商业化 L-聚乳酸的二氧六环溶液中的预浸作用制备了复合材料 (Nishino 等, 2002), 通过该过程制备的复合材料中纤维体积分数为 70%。拉伸测试结果表明,复合材料最大的拉应力为 60MPa,而未改性聚合材料在经过相同的加工工艺之后最大拉应力为 20MPa。类似地,改性后复合材料的弹性模量为 6GPa,未改性复合材料的则仅为 1GPa。研究者认为这是由于在树脂和基质之间发生了明显的应力转变过程。在 Shibata 等 (2003) 的研究中,当马尼拉麻纤维在聚乳酸中的体积分数为 20% 时,复合材料的韧性模量为 5.5GPa,而未改性聚合物的韧性模量仅为 3.5GPa。当用化学修饰 (如酯化反应) 的纤维制备复合材料时,其韧性模量也有一定程度的提高。而纤维的添加对其韧性强度 (约 110MPa) 没有太大的影响。表 8.3 列出了文献对天然纤维增强聚乳酸复合材料的力学性能总结。

8.4.2 天然纤维增强聚乳酸复合材料的生物降解性能

通常认为聚乳酸的降解过程是:聚合物首先进行非生物水解,然后低分子质量的聚合物碎片在酶的作用下发生断裂。研究表明,该聚合物在活性细菌存在的堆肥环境中的降解速率要比某些非生物环境中的速率快很多 (Tuomine 等, 2002)。根据该研究结论可以推测,在一定温度和湿度的堆肥条件下,天然纤维增强聚乳酸复合材料可以很快地发生降解。Nurminen (2000) 发现,亚麻纤维改性的复合材料要比未改性聚乳酸的降解速率快很多。然而,在类似汽车内胎的环境中,亚麻纤维增强聚乳酸复合材料却不显示出任何生物降解的迹象。

8.4.3 天然纤维增强聚乳酸复合材料的加工工艺

类似于 PHA 类复合材料,研究者们也开发了各种含天然纤维的聚乳酸复合材料的制备技术 (表 8.3)。聚乳酸的挤出工艺需要严格的温度控制和聚合物树脂的预干燥。Plackett 等 (2003) 发现,利用膜压技术可以在 220℃ 的高温下制备亚麻纤维增强聚乳酸复合材料,如在加热阶段保持体系的真空状态,复合材料的拉伸强度不会有所降低。然而,该工艺很难在工业中得到规模化的应用。亚麻纤维增强聚乳酸复合材料在汽车工业中的应用主要通过注塑和压塑成型工艺完成,这些材料的性能

并未被完全测试，但是其用做汽车某一零部件的成本要比传统的石油化工基聚合物高很多（Schonweitz，2001）。

表 8.3 天然纤维增强 PLA 复合材料的力学性能

纤维类型 和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强 度/MPa	弹性模 量/GPa	弯曲强 度/MPa	弯曲模 量/GPa	参 考 文 献
亚麻纤维 (30%)	聚 L 乳酸 (PLLA)	挤出 + 熔融改性	70	8.4	N. S.	N. S.	Haapanen 和 Makinen (2003)
亚麻纤维 (40%)	聚乳酸	注塑成型	68	7.2	N. S.	N. S.	Lanzilotta 等 (2002)
亚麻纤维 (40%)	聚乳酸 (Pollait, Fortum)	注塑成型	45	7.2	N. S.	N. S.	Oksman 等 (2002)
亚麻纤维 (50%)	聚乳酸	压塑成型	99	6.0	N. S.	N. S.	Lanzilotta 等 (2002)
棉毛纤维 (30%)	聚 L 乳酸 (PLLA)	挤出 + 熔融改性	30	6.8	N. S.	N. S.	Makinen (2002)
黄麻纤维 (40%)	聚 L 乳酸 (PLLA, Biomer)	压塑成型	100	9.4	N. S.	N. S.	Plackett 等 (2003)
洋麻纤维 (20%)	聚乳酸	N. S.	N. S.	7.6	N. S.	N. S.	NEC (2003)
洋麻纤维席 (70% v/V)	聚 L 乳酸 (PLLA, Lacea, Mitsui Chemicals)	溶液含浸法	60	6.5	N. S.	N. S.	Nishino 等 (2002)
马尼拉麻 (20%)	聚乳酸 (PLA, Lacty, Shimadzu)	注塑成型	N. S.	N. S.	110	6.0	Shibata 等 (2003)

8.4.4 天然纤维增强聚乳酸复合材料的其他性能

根据 UL 94 标准测试程序（即制备器件或设备等的塑料原料的可燃性测试方法），研究了天然纤维增强聚乳酸复合材料的可燃性（Haapanen 和 Makinen，2003）。该类复合材料并没有满足标准条件，然而在氨基聚磷酸盐类阻燃剂的存在下，其测试结果达到了标准。另一份来自芬兰的研究结果表明（Nurminen，2000），天然纤维增强聚乳酸复合材料在 50℃ 时的拉伸强度为其在 23℃ 时的 60%，这一结果出乎预料，但同时也表明复合材料可能会存在很宽的使用温度范围。经过深入研究还发现，环境条件、纤维的种类及处理和改性工艺对复合材料的性能也有所影响，其中影响最大的通常为：在较高的湿度下频繁改变复合材料的温度条件（Makinen，2002）。在类似的研究中，在 23℃ 和 50% 的相对湿度下，经过 6 个月的时间，复合材料的力学性能没有发生很大的变化。

8.5 天然纤维增强淀粉复合材料

淀粉是由无水葡萄糖单元以 α-D-苷键连接而成的高分子质量聚合物，组成淀粉

的两种成分主要是直链淀粉和支化淀粉（图 8.6）。直链淀粉由伸展的螺旋结构的线性分子组成，其相对分子质量通常为 $(1 \sim 1.5) \times 10^7$ ；支化淀粉是一种支化结构的更高分子质量的聚合物，其相对分子质量通常为 $(5 \sim 50) \times 10^8$ 。纯淀粉是一种很脆的聚合物，因而需要进行塑化以方便加工，在其塑化过程可以通过添加塑化剂或机械手段满足要求。正如 Jansson 和 Thuvander（2002）所述，淀粉是一类可以进行大规模工业化生产的材料，可以作为基质树脂与天然纤维制备生物降解复合材料。

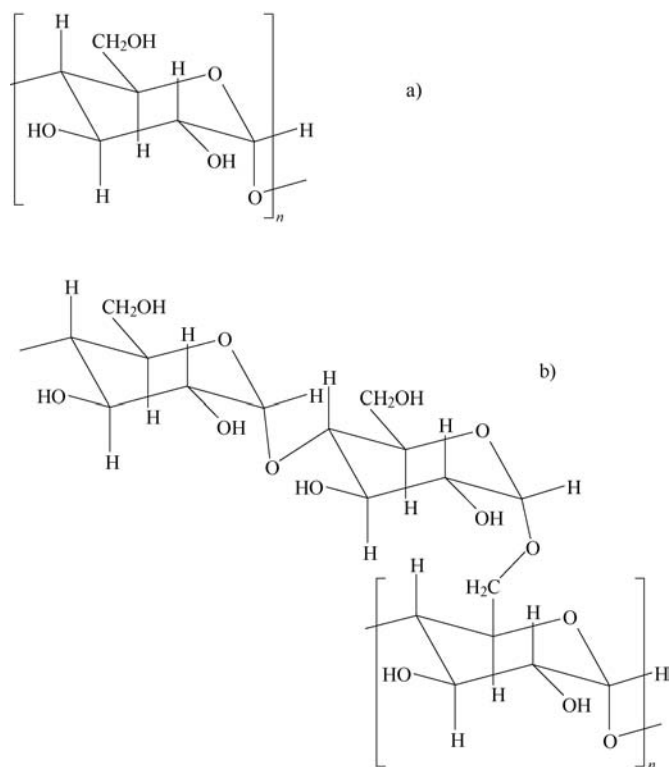


图 8.6 直链淀粉和支化淀粉中的多糖结构

a) 直链淀粉 b) 支化淀粉

8.5.1 天然纤维增强淀粉复合材料的力学性能

Alvarez（2003）等研究了由碱处理的剑麻纤维与热塑性淀粉基质树脂制备的复合材料的力学性能和吸水性能。在他们的试验中，可变化的参数包括纤维含量、加工温度和加工时间，使用的树脂是 Mater[®]-Bi-Y（Novamont），是一种由纤维素衍生物、淀粉和助剂组成的混合物（Cyras 等，2001）。将 Mater[®]-Bi-Y 和纤维在高强度混炼机中混合后进行压模成型，制备成型片材的复合材料。力学性能测试结果表明，当纤维的质量分数由 0 增加至 15% 时，其弹性模量由 0.95 GPa 提高至 2.2 GPa。而由氢氧化钠处理的纤维增强时，其弹性模量则没有太大的变化。类似地，当用 15% 质

量分数的剑麻纤维增强 Mater[®]-Bi-Y 时,其弹性模量由起始的 1.4GPa 提高至 2.8GPa;同样,由碱处理的纤维增强时则没有观察到弹性模量的提高。

Wollerdorfer 和 Bader (1998) 将用山梨糖醇和甘油塑化小麦淀粉得到的热塑性淀粉,及由土豆淀粉、改性纤维和合成聚合物混合制备的 Bioplast[®],由玉米淀粉和生物降解聚酯混合制备而成的 Mater-Bi 型 Z101U 作为复合材料的研究对象。研究发现,通过调节纤维的种类和含量,可以使复合材料的拉伸强度提高 2~4 倍。最好的改性结果当热塑性淀粉由 15% 质量分数、经顺丁烯二酸松香树脂(即由特定松树提取得到的松脂)修饰的亚麻纤维增强时,复合材料的增强效果达到最佳。同样由于纤维的增强,复合材料的弹性模量也有较大幅度的提高。将商业化淀粉混合物如 Bioplast[®]、Mater-Bi[®] Z101U 与纤维混合后,可以得到不同的研究结果。例如,将 Bioplast 与 35% 质量分数的亚麻纤维混合时,拉伸强度没有明显增加;而将纤维与 Mater-Bi[®] 混合时,其拉伸强度则随着纤维含量的增加而不断增加,但其质量分数超过 15% 后,复合材料的拉伸强度不再有任何提高。淀粉基质与纤维之间具有较强的粘合力,但是由此产生的增强效果可能会被加工过程中纤维长度的降低所产生的负面作用抵消。

Hermann 等 (1998) 研究用各种纤维增强特定的生物降解聚合物,其中 Mater-Bi[®] 和 Sconacell A[®] 是他们选定的两个改性淀粉。苧麻纤维增强 Sconacell A[®] 和亚麻纤维增强 Sconacell A[®] 复合材料的拉伸强度和弹性模量分别为 E 玻璃化环氧复合材料的 50% 和 60%。当以大麻纤维为增强剂时,复合材料的弹性模量为 E 玻璃化环氧复合材料的 143%,而拉伸强度仅为 E 玻璃化环氧复合材料的 60%。作者认为这些研究结果使得该类复合材料可以取代玻璃纤维增强塑料,在某些结构材料方面有所应用。

加工条件对淀粉基生物降解复合材料的力学性能的影响也得到了研究 (Ali 等, 2003), Mater-Bi[®]-Z 和 Mater-Bi[®]-Y 被用作基质树脂,经碱处理或未处理的剑麻纤维被用作增强剂。将纤维和淀粉基质树脂的混合物在不同的温度、挤出速率和混合时间下进行混炼;混合之后,热压或在压延机中制备复合材料。研究结果表明,复合材料的拉伸强度很大程度上依赖于基质树脂的类型和加工条件,如温度和混合时间。例如,通过剑麻纤维增强的 Mater-Bi[®]-Z 复合材料的拉伸强度和弹性模量都有所增大,然而,基于 Mater-Bi[®]-Y 的复合材料则具有很高的弹性模量和较低的拉伸强度。剑麻纤维的加入增强了复合材料的蠕变特性,且该性能提高与纤维的含量成一定的比例关系。

单向和交叉排列的亚麻纤维增强淀粉复合材料的拉伸断裂和撕裂性能已经有过研究 (Romahany 等, 2003)。复合材料由 Mater-Bi[®] 膜和亚麻纤维通过压膜技术成型。纤维按照单向或者交叉排列,单向排列是将纤维梳理后用胶带固定纤维的末端到热压区的外面,复合材料通过在 140℃ 和 3MPa 压力下进行热压得到。相对于 20%、40%、60% 的纤维质量分数,单向排列纤维的复合材料的平均拉伸强度为 48MPa、73MPa、78MPa,交叉排列纤维的复合材料的拉伸强度为 30MPa、53MPa、55MPa。这

个结果可以部分地归因于在纤维质量分数超过 40% 时纤维的润湿性降低。作为对比,当纤维含量相同时,单项和交叉排列纤维的增强的复合材料的弹性模量几乎都是线性增加,但是对于交叉排列纤维增强的复合材料,其弹性模量的增加幅度几乎是可以忽略的。

Funke 等 (1998) 用挤出工艺研究了不同类型的淀粉、纤维、增塑剂和其他的化学添加剂对热塑性成型工艺的影响。从谷类得到的淀粉原材料挤塑后再经过注塑加工为测试样。两种类型的商业化纤维素纤维按照 2%、7%、15% 的质量分数加入。结果表明,通过添加纤维素纤维可以使拉伸性能明显提高,但是在纤维的质量分数由 7% 提高到 15% 时,纤维的拉伸强度降低。正如所预期的那样,在拉伸成型的复合材料的测试中随着纤维的质量分数从 7% 提高到 15%,断裂伸长率降低。

当基质树脂 Mater-Bi® 被芒草类纤维增强后,通过注塑成型的复合材料的冲击强度提高了 30% (Johnson 等, 2003)。决定复合材料性能的一个重要因素就是挤出机料筒的温度和螺杆的速率。天然纤维增强淀粉复合材料的力学性能如表 8.4 所示。

表 8.4 天然纤维增强淀粉复合材料的力学性能

纤维类型和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	参 考 文 献
剑麻纤维 (15%)	Mater-Bi®-Y (Novamont)	压塑成型	16.8	2.2	N. S.	2.8	Alvarez 等 (2003)
亚麻纤维 (15%)	小麦淀粉/山梨糖醇	挤出成型	37	N. S.	N. S.	N. S.	Wollerdorfer 和 Bader 等 (1998)
苧麻纤维 (15%)	Mater-Bi®-ZI01U (Novamont)	挤出成型	25.1	N. S.	N. S.	N. S.	Oksman 等 (2002)
亚麻纤维 (15%)	Mater-Bi®-ZI01U (Novamont)	挤出成型	20.8	N. S.	N. S.	N. S.	Wollerdorfer 和 Bader 等 (1998)
亚麻纤维 (60%)	Mater-Bi® (Novamont)	正交取向纤维膜压成型	78	9.3	N. S.	N. S.	Wollerdorfer 和 Bader 等 (1998)
亚麻纤维 (60%)	Mater-Bi® (Novamont)	交叉取向纤维膜压成型	55	5.9	N. S.	N. S.	Romahany 等 (2003)
纤维素纤维 (7%)	商业化淀粉	注塑成型	7	N. S.	N. S.	N. S.	Funke 等 (1998)

8.5.2 天然纤维增强淀粉复合材料的生物降解性能

过去的一些研究已经证实了热塑性淀粉具有生物降解性能,但是对于天然纤维增强淀粉复合材料的生物降解性能的研究却很少。在欧洲的 FAIR 项目研究中 (Schonweitz, 2001), 两种不同类型的 Mater-Bi® 淀粉 (YI01U 和 A105H) /合成聚合物的混合物与亚麻纤维混合后注射到一个小容器中,然后按照堆肥的条件进行降解性能的研究。经过 126 天后,结果表明,含有 Mater-Bi® A105H 的样品降解缓慢,与亚麻纤维增强 PLA 复合材料相比其降解速率也要慢很多。当这种复合材料被用做汽车内饰时,似乎也没有任何发生生物降解的迹象。

8.5.3 天然纤维增强淀粉复合材料的加工工艺

Carvalho 等 (2003) 研究了淀粉与纤维素纤维混合后在塑化过程中的热降解性, 该复合材料的制备过程为: 在强力混合器中, 在 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 下, 以甘油作为塑化剂, 纤维的质量分数为 $5\% \sim 15\%$ 。研究发现, 随着甘油含量的增加, 淀粉的降解性能也降低, 而随着纤维含量的增加淀粉的降解性能也加强, 且高分子质量支化淀粉分子链在加工过程中比直链淀粉分子链更容易发生降解。

8.5.4 天然纤维增强淀粉复合材料的其他性能

Funke 和 Alvarez 等分别于 1998 年和 2003 年研究了天然纤维增强淀粉复合材料的吸水特性。前者的研究表明, 在 45% 的相对湿度和 20°C 的温度条件下, 向淀粉中加入少量纤维素纤维将会降低复合材料的吸水能力。在 Alvarez (2003) 的研究中, 他们也发现向淀粉基树脂 Mater-Bi[®]-Y 中加入 10% 或 15% 质量分数的剑麻纤维将会产生同样的效果。作者认为, 纤维的网状结构将会削弱水在基质树脂中的扩散能力; 而经碱处理的纤维具有很好的亲水特性, 因而复合材料表现出较好的吸水特性。

8.6 天然纤维增强豆脂复合材料

在过去的很多年中, Delaware 大学在开发由天然纤维和脂类可再生资源制备新型的复合材料方面展开了广泛的研究。其研究小组开发了一种新的由可再生资源制备复合材料的方法 (ACRES)。例如, 可以由植物油制备刚性聚合物。该小组合成的树脂属于热固性树脂, 且都是以植物油为起始原料 (Williams 和 Wool, 2000)。这些植物油主要由长分子链的甘油三酸酯组成, 每个分子链上含有少量的双键。这些油脂碳氢链上的双键被活化后可以用于引发单体的聚合, 进而制备新型油脂复合材料。该 ACRES 研究小组利用甘油三酸酯开发了一系列可以进行液体模塑成型的树脂。

该 ACRES 研究小组利用亚麻或大麻纤维和丙烯酸酯化环氧大豆油制备得到了复合材料 (Williams 和 Wool, 2000; Khot 等, 2001), 还将 $100:45:5$ 比例的油脂: 苯乙烯: 二乙烯基苯的改性油脂进行注塑加工。含有 34% 亚麻纤维的复合材料的性能测试结果表明, 拉伸强度和弹性模量分别为 30MPa 和 5GPa , 韧性强度和韧性模量分别为 64MPa 和 4.2GPa 。ACRES 研究小组与 John Deere 公司合作研发了性能优异的新型纤维增强复合材料, 并有望被用做干草门 (Wool 等, 2002)。黄豆含有 20% 的油脂, 通过基因工程改性可以提高油脂的含量, 进而提供相对廉价的油脂来源。ACRES 研究小组还利用植物开发了一系列马来酸酐化羟基甘油三酸酯。尽管很多该类树脂不具有生物降解性能, 但可以通过化学改性使得这类聚合物具有生物降解性能。该研究小组还广泛研究了其他类型的复合材料, 例如木质素也有望被用作复合材料的助剂 (Thielemans 等, 2002)。

Netravali (2002) 利用纤维素纤维和豆蛋白树脂制备了复合材料, 并详细研究了

纤维素纤维和豆蛋白的界面。含有无规长度分布的短纤维增强复合材料具有较好的力学性能,适于非结构性用途。也正如预期一样,单轴取向纤维增强的复合材料具有非常优异的拉伸性能。基于豆蛋白树脂的剑麻纤维改性复合材料也被成功合成,并有望被应用于包装、非结构性制品和汽车零部件如门边等。天然纤维增强豆脂复合材料的力学性能如表 8.5 所示。

表 8.5 天然纤维增强豆脂复合材料的力学性能

纤维类型和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	参考文献
亚麻纤维 (35%)	环氧豆油 丙烯酸酯	树脂传递成型	30	4	65	4.3	Williams 和 Wool (2000)
大麻纤维 (20%)	环氧豆油 丙烯酸酯	树脂传递成型	35	4.4	35.7	2.7	Williams 和 Wool (2000)
亚麻纤维 (65%)	浓缩豆蛋白	单轴取向纤维的 渗透成型工艺	271	4.9	N. S.	N. S.	Netravali (2002)
亚麻纤维 (65%)	浓缩豆蛋白	交叉取向纤维的 渗透成型工艺	7.4	0.9	N. S.	N. S.	Netravali (2002)

8.7 天然纤维与合成生物降解聚合物结合制备的复合材料

文献中也有非常多的关于天然纤维增强改性合成生物降解聚合物的报道,这些合成生物降解聚合物包括聚酯酰胺、聚琥珀酸/己二酸丁二酯 (PBSA) 和聚己内酯。例如, Tserki 等 (2003) 研究了棉花纤维与商业化 PBSA 聚酯结合得到的复合材料的性能, 聚酯的马来酸化衍生物由适量的聚酯、马来酸酐和引发剂进行混合并加热制备得到。棉花纤维与聚酯结合制备的复合材料进行热压成型之后, 对其各方面的性能进行了研究。结果发现, 棉花纤维的加入降低了复合材料的屈服拉伸应力, 同时也大幅度降低了断裂伸长率和冲击强度, 但提高了模量。其中, 屈服拉伸应力的降低也不足为奇, 因为在其他文献报道中也已经证明, 将填料加入热塑性塑料中将会降低复合材料的强度。显然, 马来酸化聚酯增容剂的加入使得材料的力学性能有很大程度的提高。

剑麻和菠萝叶纤维被用于商业化聚酯酰胺的增强 (Mishra 等, 2002), 由于未处理纤维具有较差的吸水性和润湿性, 经过一定的时间, 纤维和基质树脂之间容易发生剥落现象, 而通过各种方法对剑麻纤维进行处理后制备的复合材料具有非常优异的力学性能。在纤维的质量分数达到 50% 时, 复合材料的拉伸强度和韧性强度达到最佳。碱和乙酰化处理的纤维有望使复合材料的性能大大提高。与未处理纤维增强的复合材料相比, 碱处理的剑麻纤维可以使复合材料的拉伸强度有 20% 的提高, 乙酰化处理的纤维可以使复合材料的拉伸强度提高 14%。椰子壳纤维增强聚酯酰胺的复合材料的制备以及性能也得到研究 (Rout 等 2001), 椰子壳纤维是以无纺网的形式被嵌入聚酯酰胺膜中, 然后热压成型制备复合材料, 纤维的质量分数可以在

30% ~60% 之间。结果显示，即使最高含量的纤维也只能使材料的拉伸强度有微量的提高，即纯聚酯酰胺的拉伸强度为 25MPa，增强聚酯酰胺的拉伸强度为 29MPa。尽管纤维的质量分数升高到 50% ~60% 时其韧性强度有下降的趋势，但是复合材料的韧性强度总体上具有很明显的提高。研究者认为这是由于纤维较差的润湿性所致，因此化学处理方法被用来提高复合材料的力学性能。

生物降解聚酯（如聚己内酯）也被开发作为植物纤维复合材料的一个组分。Plackett 和 Andersen（2002）利用真空状态下加热阶段的快速高压固化技术制备了黄麻增强聚己内酯复合材料。他们发现复合材料的拉伸性能有很大的提高，然而聚己内酯较低的熔点使得复合材料只能在 80℃ 以下可以进行成型加工，故在很大程度上限制了该类纤维增强聚己内酯复合材料的应用范围。天然纤维与合成生物降解聚合物结合制备的复合材料的力学性能如表 8.6 所示。

表 8.6 天然纤维与合成生物降解聚合物结合制备的复合材料的力学性能

纤维类型和含量	聚 合 物	生 产 方 法	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	参 考 文 献
棉花纤维 (50%)	聚丁二酸/己二酸-丁二酯 (PBSA, Bionolle, Showa)	浇铸成型	26	2.4	N. S.	N. S.	Tserki 等 (2003)
剑麻纤维 (50%)	聚酯酰胺 (BAK 1095, Bayer)	膜压成型	60	N. S.	78	N. S.	Mishra 等 (2002)
菠萝叶纤维 (50%)	聚酯酰胺 (BAK 1095)	膜压成型	30	N. S.	40	N. S.	Mishra 等 (2002)
椰子壳纤维 (50%)	聚酯酰胺 (BAK 1095)	膜压成型	30	N. S.	55	N. S.	Rout 等 (2002)
黄麻纤维 (40%)	聚己内酯 (CPCA 680, Solvay)	真空加热下的膜压成型	65	7	N. S.	N. S.	Plackett 和 Anderson (2002)

8.8 天然纤维增强生物降解聚合物复合材料的商业化前景展望

2003 年 2 月，NEC 公司宣布开发了一种基于洋麻纤维增强聚乳酸的高强度耐热生物降解塑料。据称该材料具有优异的耐热性和强度，有望作为电子器件的备选材料。特殊的是，增强后这类材料的热变形温度由原来的 67℃ 提高到 120℃，弯曲模量由 4.5GPa 提高到 7.6GPa。这些性能超过了传统的石油化工基材料，例如用于包装领域的 ABS 和玻璃纤维增强的 ABS。NEC 公司和日本的 Nature Trust 公司的合作研究也获得了一些新进展，其中 Nature Trust 公司已经成功在澳大利亚进行了大规模的种植。2004 年 1 月 26 日，NEC 公司宣布利用安全的无机助剂制备了阻燃聚乳酸，这将有助于聚乳酸基复合材料被用于电子产品领域。除了这些研究成果，日本计划开发由聚乳酸基复合材料制备电子产品的外壳或部件。除了 NEC 公司，Fujitsu、Sony 和 Toyota 公司也宣布开始研究聚乳酸类产品的研发。此外，日本对纸纤维增强聚乳酸复合材

料的研究也在进行之中。

奥地利的 Fasalex 公司制备了木纤维增强生物降解聚合复合材料,并用于各种室内用途。Fasalex 产品包括基于天然纤维、大麦淀粉以及各种含量的非降解聚合物(如聚丙烯、聚氯乙烯)制备的复合材料,也包括全部由可再生资源得到的复合材料。户外用途的 Fasalex 产品也在开发之中。

美国的农场设备生产公司 John Deere 在 2002 年将新型的豆基聚合物用于收割机的控制面板材料的制备。该面板材料(Harvestform[®])主要基于豆脉或其他的豆基、玉米基树脂。可以预料,未来的发展将会考虑在韧性聚氨酯泡沫材料中的应用(如座椅),或者天然纤维材料(如亚麻)聚合物复合材料在面板方面的应用。

8.9 总结

正如本章所述,在世界范围内已经开发了各种基于天然或合成生物降解聚合物与当地木材或植物纤维资源制备环境友好型复合材料的技术。尽管这些聚合物较已经商业化的塑料价格更高,可能会是聚丙烯、低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或聚氯乙烯等价格的 3~5 倍或者更高,但这些聚合物与天然纤维的结合有望降低复合材料的整体价格,并综合提高材料的力学性能。因为很多情况下产品在受到人们认可和大量生产的同时,也需具有较低的价格,所以廉价聚合物的使用和加工方法的改善将有助于实现该目的。

考虑到未来的发展前景,材料的费用及加工工艺对于植物纤维材料的使用仍具有很大的挑战。例如,纤维的性能依赖于很多因素,如植物的来源、植物的“年龄”、加工技术、地域特征和气候等。虽然经过一定时间的吸水和脱水也可导致材料强度的降低和纤维从聚合物基质上的剥离,但如前所述,处理后的纤维可以提高复合材料的力学性能和耐水性能。此外,很多纤维不能长时间耐受高温($>175^{\circ}\text{C}$),进而限制了特定复合材料的加工工艺。要使纤维增强复合材料的应用成为可能,就要在植物纤维挤出或注塑成型加工过程中保持这些纤维材料的性能不致降低。

至今,很少有研究对天然纤维增强复合材料的性能进行综合评估,并同时利用工业化方法进行加工。对天然纤维增强复合材料的形貌和纤维与基质之间作用力的研究也非常有必要开展,并且最终将有助于该类复合材料的综合开发。

8.10 附加信息

在天然纤维增强生物聚合物复合材料的研究方面,本章引用了大量相关文献。多数信息来自于英国的一个网站,该网站建于 2001 年,主要用于发布关于可持续性复合材料的开发和商业化信息。人们认为可持续性复合材料就是对环境具有最低破坏力和可循环使用的材料。该网站与国家食品中心网(NFCC)、工业持续性仿生网(BIONIS)、发展和循环资源网(CARM)和欧洲循环资源与材料协会网(ERRMA)

等链接。在南美洲, USDA 生物产品项目支持可再生资源材料的生产和使用, 可以提供相关的天然纤维复合材料的信息。

EU FAIR 计划 CT98-3919 (Schonweitz, 2001) 也提供了关于纤维增强生物降解聚合物复合材料在汽车应用方面的有用信息, Netravali 等的综述分析了生物降解复合材料及其产品在未来的应用前景 (Netravali 和 Chabba, 2003)。近期的专著 *Natural Fibres, plastics and composites* (Wallenberger 和 Weston, 2004) 也有多个章节介绍了基于生物降解聚合物的天然纤维增强复合材料的发展, 其主要内容包括由聚乳酸制备的塑料和复合材料, 由豆油制备的塑料和复合材料, 由苯酚木质素制备的塑料和复合材料, 天然纤维增强汽车部件材料和纳米颗粒增强天然塑料等。

8.11 参考文献

- [1] Ali R, Iannace S and Nicolais L (2003), 'Effect of processing conditions on mechanical and viscoelastic properties of biocomposites', *J Appl Polym Sci*, 88, 1637–1642.
- [2] Alvarez V A, Ruscekaite R A and Vázquez A (2003), 'Mechanical properties and water absorption behaviour of composites made from a biodegradable matrix and alkalinetreated sisal fibres', *J Comp Mat*, 37(17), 1575–1588.
- [3] Andersen T L (1997), 'Development of a rapid press consolidation technique for continuous fibre reinforced thermoplastic composites', Andersen S I *et al.*, *Polymeric Composites – Expanding the Limits*, Proceedings of the 18th Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 1–5 September 1997, pp. 237–244.
- [4] Asrar J and Gruys K (2002), 'Biodegradable polymer (Biopol®)', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers Volume 4*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, pp. 53–90.
- [5] Avella M, La Rota G, Martuscelli E, Raimo M, Sadocco P, Elegir G and Riva R (2000a), 'Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour', *J Mat Sci*, 35 (4), 829–836.
- [6] Avella M, Martuscelli E and Raimo M (2000b), 'Review: Properties of blends and composites based on poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyratehydroxyvalerate)', *J Mat Sci*, 35 (3), 523–545.
- [7] Bledzki A K and Gassan J (1999), 'Composites reinforced with cellulose based fibres', *Prog Polym Sci*, 24 (2), 221–274.
- [8] Carvalho A J F, Zambon M D, Curvelo A A S and Gandini A (2003), 'Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content' *Polym Degrad Stab*, 79 (1), 133–138.
- [9] Cyrus V P, Iannace S, Kenny J M and Vázquez A (2001), 'Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibres', *Polym Comp*, 22 (1), 104–110.
- [10] Drumright R E, Gruber P R and Henton D E (2000), 'Polylactic acid technology', *Adv Mater*, 12 (23), 1841–1846.
- [11] Evans W J, Isaac, D H, Suddell B C and Crosky A (2002), 'Natural fibres and their composites: A global perspective', Lilholt H *et al.*, *Sustainable Natural and Polymeric Composites – Science and Technology*, Proceedings of the 23rd Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 2–5 September 2002, pp. 1–14.
- [12] Funke U, Berghthaller W and Lindhauer M G (1998), 'Processing and characterization of

- biodegradable products based on starch', *Polym Degrad Stab*, 59 (1–3), 293–296.
- [13] Gatenholm P and Mathiasson A (1994), 'Biodegradable natural composites II. Synergistic effects of processing cellulose with PHB', *J Appl Polym Sci*, 51 (7), 1231–1237.
- [14] Gatenholm P, Kubat J and Mathiasson A, (1992), 'Biodegradable natural composites 1. Processing and properties', *J Appl Polym Sci*, 45 (9), 1667–1677.
- [15] Haapanen P and Mäkinen K (2003), 'Biokomposiitit konsstruktiiivisina materiaaleina', *Project report PR06/P3014/03*, VTT Processes, Tampere, Finland.
- [16] Hermann A S, Nickel J and Riedel U (1998), 'Construction materials based upon biologically renewable resources – from components to finished parts', *Polym Degrad Stab*, 59 (1–3), 251–261.
- [17] Jansson A and Thuvander F (2002), 'Mechanical properties of starch – A biodegradable polymer', Lilholt H *et al.*, *Sustainable Natural and Polymeric Composites – Science and Technology*, Proceedings of the 23rd Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 2–5 September 2002, pp. 197–205.
- [18] Johnson R M, Tucker N and Barnes S (2003), 'Impact performance of Miscanthus/Novamont Mater-Bi® biocomposites', *Polym Test*, 22 (2), 209–215.
- [19] Kandachar P (2002), 'Opportunities for product development for industrial applications in polymers reinforced with natural fibres', Lilholt H *et al.*, *Sustainable Natural and Polymeric Composites – Science and Technology*, Proceedings of the 23rd Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 2–5 September 2002, pp. 15–33.
- [20] Khan M A, Idriss Ali K M, Hinrichsen G, Kopp C and Kropke, S (1999), 'Study on physical mechanical properties of Biopol-jute composite', *Polym – Plast Technol Eng*, 38 (1), 99–112.
- [21] Khot N S, Lascala J J, Can E, Morye S S, Williams G I, Palmese G R, Kusefoglu S H and Wool R P (2001), 'Development and application of triglyceride-based polymers and composites', *J Appl Polym Sci*, 82 (3), 703–723.
- [22] Lanzilotta C, Pipino A and Lips D (2002), 'New functional biopolymer composites from agricultural resources', *Proceedings of the Annual Technical Conference of the Society of Plastic Engineers*, 60 (2), 2185–2189.
- [23] Lemoigne M (1926), 'Products of dehydration and of polymerization of β -hydroxybutyric acid', *Bull Soc Chem Biol*, 8, 770–782.
- [24] Lilholt H and Lawther J M (2000), 'Natural Organic Fibers', in Kelly A and Zweben C, *Comprehensive Composite Materials: Volume 1*, Amsterdam, Elsevier Science, pp. 303–325.
- [25] Luo S and Netravali A N (1999), 'Interfacial and mechanical properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple fibres and poly(hydroxybutyrate-co-valerate)', *J Mat Sci*, 34 (15), 3709–3719.
- [26] Mäkinen K (2002), 'Biokomposiittien pitkäaikaiskestävyys', *Master thesis*, Technical University of Tampere, Tampere, Finland.
- [27] Mishra S, Tripathy S S, Misra M, Mohanty A K and Nayak S K (2002), 'Novel eco-friendly biocomposites: Biofiber reinforced biodegradable polyester amide composites – Fabrication and properties evaluation', *J Reinf Plas Comp*, 21 (1), 55–70.
- [28] Mohanty A K, Khan M A, Sahoo S S and Hinrichsen G (2000a), 'Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn-Biopol composites', *J Mat Sci*, 35 (10), 2589–2595.
- [29] Mohanty A K, Misra M and Hinrichsen G (2000b), 'Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview', *Macromol Mater Eng*, 276/277, 1–24.
- [30] Mohanty A K, Khan M A and Hinrichsen G (2000c), 'Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol® composites', *Comp Sci*

- Technol*, 60 (7), 1115–1124.
- [31] Mohanty A K, Misra M and Drzal L T (2001), 'Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites', *Comp Interfaces*, 8 (5), 313–343.
- [32] Mohanty A K, Misra M and Drzal L T (2002), 'Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world', *J Polym Environ*, 10 (1–2), 19–26.
- [33] NEC (2003), 'NEC announces development of high-strength highly heat-resistant bioplastic', Press release, 10 February.
- [34] Netravali A N (2002), '"Green" composites from cellulose fabrics and soy protein resin', *Proceedings of the 2nd International Workshop on Green Composites*, Tokushima, Japan, November 19–20, 2002.
- [35] Netravali A N and Chabba S (2003), 'Composites get greener', *Materials Today*, 6 (4), 22–29.
- [36] Nickel J and Riedel U (2001), 'Structural Materials made of Renewable Resources', in Chiellini E, *et al.*, *Biorelated Polymers: Sustainable Polymer Science and Technology*, Dordrecht, Kluwer Academic/Plenum Publishers, pp. 27–40.
- [37] Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae, K and Inagaki H (2002), 'Kenaf reinforced biodegradable composites', *Comp Sci Technol*, 63 (9), 1281–1286.
- [38] Nurminen A (2000), 'Pellavakuitulujitetun polylaktidin ruiskuvalu ja ominaisuudet', *Master thesis*, Technical University of Tampere, Tampere, Finland.
- [39] Oksman K, Skrifvars M and Selin J-F (2002), 'Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites', *Comp Sci Technol*, 63 (9), 1317–1324.
- [40] Peterson S, Jayaraman K and Bhattacharyya D. (2002), 'Forming performance and biodegradability of wood fibre-Biopol® composites', *Comps Part A: Appl Sci*, 33 (8), 1123–1134.
- [41] Plackett D V and Andersen T L (2002), 'Biocomposites from natural fibres and biodegradable polymers: processing, properties and future prospects', Lilholt H *et al.*, *Sustainable Natural and Polymeric Composites – Science and Technology*, Proceedings of the 23rd Risø International Symposium on Materials Science, Risø, Denmark, 2–5 September 2002, pp. 299–306.
- [42] Plackett D, Andersen T L, Pedersen W B and Nielsen L (2003), 'Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres', *Comp Sci Technol*, 63 (9), 1287–1296.
- [43] Reinsch V E and Kelley S S (1997), 'Crystallization of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) in wood fiber-reinforced composites', *J Appl Poly Sci*, 64 (9), 1785–1796.
- [44] Riedel J and Nickel U (1999), 'Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials – new discoveries', *Angewandte Makromol Chemie*, 272 (1), 34–40.
- [45] Romahány G, Karger-Kocsis J and Czigány T (2003), 'Tensile fracture and failure behaviour of thermoplastic starch with unidirectional and cross-ply flax fibre reinforcements', *Macromol Mater Eng*, 288 (9), 699–707.
- [46] Rout J, Misra M, Tripathy S S, Nayak S K and Mohanty A K (2001), 'Novel eco-friendly coir-polyester amide biocomposites: Fabrication and properties evaluation', *Polym Comps*, 22 (6), 770–778.
- [47] Schönweitz C (2001), 'New functional biopolymer-natural fibre-composites from agricultural resources', *Consolidated progress report for EU FAIR CT98-3919*, European Commission, Directorate General XII-E.2, SDME 8/26.
- [48] Shanks R, Hodzic A and Wong S (2004), 'Thermoplastic biopolyester natural fibre composites', *J Appl Polym Sci*, 91(4), 2114–2121.
- [49] Shibata M, Ozawa K, Teramoto N, Yosomiya R and Takeishi H (2003), 'Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters', *Macromol Mater Eng*, 288

- (1), 35–43.
- [50] Starr T (1999), *Composites – A profile of the international world-wide reinforced plastics industry, markets and suppliers*, Amsterdam, Elsevier Science.
- [51] Steinbüchel A (1995), 'Use of synthetic, biodegradable thermoplastics and elastomers from renewable resources–The pros and cons', *J Macromol Sci, Pure and Appl Chem*, A 32 (4), 653–660.
- [52] Thielemans W, Can E, Morye S S and Wool R P (2002), 'Novel applications of lignin in composite materials', *J Appl Polym Sci*, 83 (2), 323–331.
- [53] Tserki V, Matzinos P and Panayiotou C (2003), 'Effect of compatibilization on the performance of biodegradable composites using cotton fibre waste as filler', *J Appl Polym Sci*, 88 (7), 1825–1835.
- [54] Tuominen J, Kylmä J, Kapanen A, Venelampi O, Itävaara M and Seppälä J (2002), 'Biodegradation of lactic acid-based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact', *Biomacromol*, 3 (3), 445–455.
- [55] Wallenberger F T and Weston N (2004), *Natural fibres, plastics and composites*, Dordrecht, Kluwer Academic.
- [56] Wambua P, Ivens J and Verpoest I (2003), 'Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?', *Comp Sci Technol*, 63 (9), 1259–1264.
- [57] Williams G I and Wool R P (2000), 'Composites from natural fibres and soy oil resins', *Appl Comp Mater*, 7 (5), 421–432.
- [58] Wollerdorfer M and Bader H (1998), 'Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers', *Ind Crop Prod*, 8 (2), 105–112.
- [59] Wong S, Shanks R and Hodzic A (2002), 'Properties of poly(3-hydroxybutyric acid) composites with flax fibres modified by plasticiser absorption', *Macromol Mater Eng*, 287 (10), 647–655.
- [60] Wong S, Shanks R and Hodzic A (2003), 'Poly(L-lactic acid) composites with flax fibres modified by plasticizer absorption', *Polym Eng Sci*, 43 (9), 1566–1575.
- [61] Wool R P, Khot S N, LaScala J J, Bunker S P, Lu J, Thielemans W, Can E, Morye S S and Williams G I (2002), 'Affordable composites and plastics from renewable resources: Part II: Manufacture of composites', in *Advancing Sustainability through Green Chemistry and Engineering*, Washington, D.C., ACS Symposium Series 823, pp.205–224.

第9章 基于可再生林产资源的生物降解聚合物

T M Keenan, S W Tanenbaum and J P Nakas,
College of Environmental Science and Forestry at Syracuse, USA

9.1 可再生和增值工业原料木质纤维素生物群制备生物降解聚合物

本章将介绍森林生物群的主要组成部分以及由各个组分制备的增值和生物降解聚合物产品。首先将介绍森林生态系统中主要存在的木质纤维素资源，主要集中于两个最大的组分，即纤维素和半纤维素，以及展望这些纤维素被提取和加工的可能性。鉴于可再生森林资源作为石油基工业原料替代品使用的可能性，关于绿色生物降解聚合物发展的历史和理论基础也将进行简要介绍。在简要描述木质生物群资源的组成和规模之后，本章还将分别详细介绍由纤维素和半纤维素中的多糖和杂多糖衍生物制备的生物降解聚合物。关于本章介绍的必要性，是由于这些新型材料代表了塑料时代材料科学发展的一个必然趋势，以及在工业、学术和政府化验所等研究机构广泛的研究领域。

首先，对生物降解纤维素基聚合物即纤维素酯的结构特征、应用及影响其生物降解的因素进行总结。其次，对木质生物群体中的半纤维素成分的规模进行概述，以及该工业原料的组成成分和相关生物聚合物的特征等都将在本章进行集中介绍。本章内容将主要集中于对微生物聚羟基烷酸酯聚合物的介绍，该聚合物可以由森林生物群中未被利用的半纤维素中的碳水化合物成分制备得到。多项关于 PHA 聚合物生物降解性能的研究结果也给出了在各种环境下聚合物降解过程的动力学。对软木和硬木半纤维素中的碳水成分也进行了介绍，以及这些天然杂多糖如何用于发酵并制备生物降解 PHA 聚合物。以传统的石油基树脂为参照，对比了森林来源的 PHA 的经济因素，包括生产成本、潜在应用以及未来可以预见的市场等。在半纤维素部分，还详细介绍了特定 PHA 共聚物如聚羟基丁酸-co-羟基戊酸（可以由木质原料通过细菌发酵得到）的生产和物理化学表征。本章最后还将总结林产生物群的衍生聚合物、该类材料未来的发展前景以及这些聚合物材料的应用领域等。

9.1.1 林产生物群——未被充分利用的大量可再生资源

林产生物群包括大量贮藏的可再生富碳资源材料，这类材料可以用来生产各种工业和商业化产品，从纸张、木材、平台化学品到各种燃料和先进材料，包括生物降解聚合物。这种可再生资源的数量巨大，以至于目前大部分的纸张和纸浆生产商

在这种预期的前景当中都将重新设计为复杂的生物精制厂，这使得以木材生物群为代表的可再生资源将被加工和转变为增值产品。植物群在全球积累的总体数量接近182 万亿kg，然而只有5 万亿kg 被利用（主要包括谷物油、糖和木材）。木质纤维素生物群大约占全球林产生物群的50%，是目前地球上最丰富的可再生生物资源。这类木质材料包括大约30%~50%的纤维素、20%~50%的半纤维素和15%~35%的木质素，这很大程度上依赖于树种和环境（生长）条件。

这些大量的纤维素纤维已经被开发并应用于造纸工业，而大量的半纤维素和木质素目前都还未得到合理的应用。由于木质纤维素的数量巨大，为了精制和加工木材中的三类资源，生物炼制将成为首要的工作。这种生物炼制将促进生物工艺学和耕种战略的快速发展、整年木质生物群的生产和高效的预处理和分离技术，以及加工生产线的发展。从这些可再生的给料体系来看，生物炼制有着取代各种平台化学品和日益减少的石油资源基衍生聚合物的趋势，从而为人类提供了获得绿色材料的新途径。在优化情况下，这些新型的生物精制将会涉及废物的循环利用和自供给技术，获取各种原料的各种潜在应用价值以及在林产生物群的能量供给。国家可再生能源实验室开发和专利化的完全分离工艺就是利用有机溶剂分离和纯化木质纤维素生物群资源中三个主要成分的一个例子。木质素和半纤维素被打碎之后，溶解于水、甲基异丁酮、乙醇和硫酸组成的混合溶剂中，然后在酸性环境的催化下经过气流爆破处理。该过程要在容器内部进行，这是由于在过程中有硫酸和水解过程中产生的有毒性乙酸存在。该环境友好性工艺能选择性地分离得到高纯度的纤维素、半纤维素和木质素，并有效地保存能量和节省生产成本。在合适的森林管理体系中，整年再生的特征和可再生资源相对较低的管理要求，使得林产产品工业必须对这些可再生资源的各个组分进行投资利用。

NREL 专利化的完全化分离工艺流程如图9.1 所示，其中木质纤维素生物群可以被分离成三种主要成分。这些组分还可以继续通过环境友好加工方法加工成纯净的原料，进而被用于制备各种工业产品（Kulesa, 1999）。

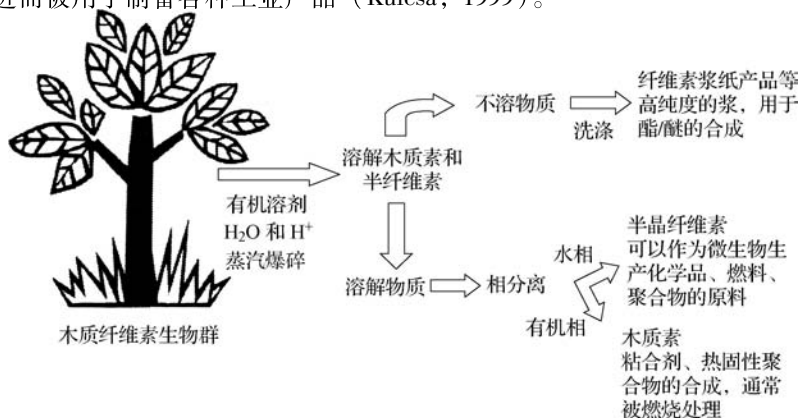


图 9.1 NREL 专利化的完全化分离工艺流程

9.1.2 石油基聚合物的绿色取代物

由于传统石油基原料的多样性和相对低廉的价格,使得合成塑料产品在最近的 20 世纪中得到了快速发展。长期以来,为了满足日益扩大的信息时代社会的使用需求,这些对环境有害的塑料以惊人的速度得到了生产。在 2001 年,这些塑料的年生产量估计达到 91 亿 kg,其中在美国就生产了 36 亿 kg (Stevens 2002)。包装工业代表着塑料增长最大的一部分市场,主要使用四类商业化树脂,即聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯,主要用做膜、柔性袋和硬容器等 (Mohanty 等, 2000)。这些传统的塑料产品具有低廉的价格、优异的强度和耐受性,但其使用后的积累却带来了生态和环境问题。

尽管已尝试使用大量可循环利用的塑料产品,但在美国仍有大量的一次性、不可循环使用的塑料被堆积或焚烧。在美国和欧洲每年就有 1 千万 t 的塑料废弃物产生 (Mohanty 等, 2000)。除了塑料抛弃处理带来的问题,废弃塑料在焚烧炉中燃烧也将带来二次环境污染问题,因为在该过程中将产生有毒性的气体,以及因燃烧过程中大量热的产生对焚烧炉壁进行腐蚀所带来的费用问题 (Kim 等, 2000)。人们日益提高的环境意识和全球石油资源的匮乏使得人们越来越倾向于开发新型的聚合物材料及加工工艺,例如那些具有持久性、可再生的资源,同时也提高了环境质量。

在过去的几十年中,对于绿色生物降解塑料替代传统的持久性、石油基塑料的研究也越来越引起人们的重视,从全球范围内消耗的生物降解聚合物就可以看出人们研究兴趣的提高,例如从 1996 年的 1.4×10^7 t 到 2001 年的 6.8×10^7 t。然而,与过去 70 年中人们对合成石油基塑料的生产与性能的研究相比,从目前的生产成本和人们对价格昂贵的绿色资源的接受能力来看,对生物基和生物降解聚合物的研究也仅仅处于起步阶段。另一个影响生物降解聚合物商业化的重要因素是,在 20 世纪 80 年代后期到 90 年代初期,工业界和政府部门对生物降解的评估不够明确,使得人们对一些标准存在混淆和误解。因此,制定清晰的、人们可以普遍接受的、科学的生物降解标准,以及近年来在聚合物化学基生物技术中的发展将有助于人们去建立一个新的可降解塑料工业。多个跨国大公司在全球范围内已经开展研发工作,设计新的生产工艺,利用可再生资源去合成商业化可降解聚合物 (Narayan 和 Penigrew, 1999)。

9.2 纤维素生物降解聚合物合成中的平台化学物质

9.2.1 纤维素的结构及其衍生物

纤维素是一种由 β -D 葡萄糖单元组成的葡萄糖,它代表着森林生物群的重要的组成单元,从数量上来说,它是世界上最丰富的天然生物聚合物。纤维素最多的应用是在纸张、木材、织物、薄膜和纤维工业方面。纤维素的许多应用是因为其多种与化学结构相关的性能。这些结构性能包括在结晶状态下的伸长性、平面的链结构和定向的平行链包装。这种没有支链 100% 线型结构的聚合物促使在天然结晶状态下

的有效链包装,使得纤维具有硬度和尺寸稳定性。纤维素纤维在分离和纯化后表现出高度的结晶性能(最高可以达到70%)。然而,代表林产物质的纤维素由于木质纤维素成分的存在而表现出35%的结晶性。 β -D 葡萄糖单元提供的自由羟基使得分子内部和分子之间存在氢键,双亲性的纤维素分子也可以衍生化,衍生化反应包括羧甲基化、乙酰化、半数羟基的酯化反应。这些改性的纤维素通过改变纤维素骨架上面的模型和取代度修饰表现出特殊的物理性能和化学性能。

天然纤维素的碳骨架在工业上主要有两种应用。一种是重新设计和丝光化的纤维素,它不能模塑而只能用于膜和纤维产品;另一种是应用广泛的化学改性的纤维素,主要是纤维素酯和丁基醋酸纤维素。纤维素骨架的酯化可以使结构改变并且将其应用范围扩大到目前多糖不能应用的领域。商业化应用的醋酸纤维素其取代度为1.7~3.0,并且在热塑化应用时可以被塑化(Mohanty等,2000)。塑化工艺是非常严格的,因为其骨架上面主要是多糖单元,使其熔融温度通常都超过酯化纤维素的分解温度。最近有文献提到,柠檬酯被用做生物降解的增塑剂,它可以和醋酸纤维素很容易地互溶(Amass等,1998)。以醋酸纤维素为增塑剂可以降低弹性模量,提高断裂伸长率和生物降解性能。

醋酸纤维素目前广泛应用于膜和涂料,但是由于其拉伸强度接近于聚苯乙烯,因此它是注塑成型。纤维素酯由于其刚性、湿气阻隔性、耐油酯性、透明性和外观而被广泛应用在塑料方面(Edgar等,2001)。良好的物理性能和力学性能使得纤维素酯可以被挤出模塑,可以考虑窄的热工艺窗口。包括胶带、眼镜框和织物等常用消费品已经实现了由酯化纤维素生产(Mohanty等,2000)。生物降解的纤维素酯在药物方面已经得到应用,扩大应用包括用于药物释放控制、活性化合物释放作用的疏水基和口服肠溶衣(Wu等,1997; Edgar等,2001)。纤维素酯也被用于农业方面的除草剂和杀虫剂的控制释放,由于与其他天然填料相比对复合材料和膜具有更好的粘结性能,使其在复合材料和膜方面也正在寻求应用(Edgar等,2001)。

9.2.2 纤维素聚合物的生物降解性能

纤维素酯的生物降解和可堆肥性取决于这类聚合物的化学结构,也会受物理和微生物特点的影响,作为终端产品材料,最终是要被生物降解的。化学改性的纤维素酯只有在一定条件下才能发生降解,这是因为在酯化过程中产生的大量抗氧剂、疏水酯基取代了葡萄糖羟基。在结构上,这类聚合物的取代度和C-2羟基取代模式对所期望的生物降解性能是非常重要的(Amass等,1998)。纤维素酯的生物降解速率随着醋酸取代度的降低而逐渐增加。Buchanan等(1993)假设这种影响是因为亲水性和疏水性平衡的转换,取代度也有一些影响。最近,更多关于纤维素酯的研究也支持取代模式对生物降解速率的影响(Seneker和Glass,1996),并且证明了葡萄糖单元上的5或6个片段的未取代C-2单元使降解速率逐渐升高。

尽管通过化学取代度、结构和添加剂等的设计可以提高聚合物的生物降解性能,这种绿色塑料设计战略必须包含适当的堆肥处理设施。对各种形式生物降解聚合物

在堆肥和生物转换过程中的转换方式及加工工艺必须扩大到一定的市场行为,进而使得这类绿色材料可以持续发展。对于聚合物生物降解的评估必须考虑到废物处理和降解环境中的几个重要方面。塑料通常是通过多种机理(如氧化、水解或光诱导降解)相继或者同时发生降解,下面将重点对细菌调控的降解过程进行介绍。

堆肥处理的环境条件也必须适宜细菌进行新陈代谢和繁殖,这是由于自然界中的活性降解有机生物体的数目本就很少,因此在降解环境条件中就必须包含充分的养分、水、氧气、微量元素、适量的毒素以及合适的物理条件(如温度、pH 值等)以满足微生物酶的活性和生长要求。降解聚合物材料须有一定的生物可利用性和与微生物或相关的细胞外降解酶(即不被细菌等吸附或掩埋的酶)的接触。很明显,上述研究认为这些活性有机体或酶的存在就可以使聚合物分子发生分解代谢转化,实际上在不适宜的堆肥环境中并非如此。在一些情况下,降解酶或诱导酶的量可以通过暴露在一定的聚合物环境中进行调节。鉴于上述原因,将生物降解塑料器件在富含微生物的环境中堆肥处理更加便于聚合物链在经过特定时间后发生断裂。

要确保合适且有效地建立堆肥设施并满足日益增加的生物降解塑料产品市场的需求是一项科学界、工业界和立法委员会的首要任务。堆肥处理是一个非常合理的环境友好性处理方法,可以将生物降解垃圾循环转化为二氧化碳、水和富含养分的腐殖质。将生物降解聚合物与食品和农业垃圾等一起堆肥处理,可以生成大量的高质量的土壤补充成分,进而完成对可再生资源完整的利用、处理和再利用循环链。在美国,堆肥设施在不断增加,据初步估计,于 1999 年有近 3000 个堆肥处理垃圾场、150 个堆肥窖、30 个堆肥食品和垃圾加工点、20 个堆肥混合垃圾处理点(Narayan 和 Pettigrew, 1999)。堆肥环境包括从富含微生物体、土壤和污泥到江或海洋环境、干或湿的厌氧系统。在这些环境中其降解动力学也有很大的不同,表明测试方法、评估标准以及特定的降解环境都对日益增多的生物降解产品的生物降解性能的评估、比较等产生了影响。

21 世纪以来,纤维素酯由于具有良好的物理性能和力学性能以及可由天然再生的纤维素多糖主链制备,已经被商业化并被应用在很多方面。由于纤维素酯由高纯度的纤维素制备,且其加工制备过程涉及大分子量中间产品在溶液中的加工工艺,这就需要大型的工艺设备及高昂的费用,最终提高了纤维素酯的生产成本(Edgar 等, 2001)。尽管受到这些技术因素和加工方法的限制,纤维素酯及其他纤维素衍生物仍将被继续开发新的用途,这是由于生物基和生物降解化聚合物原料的研究和发展将是一个全球性的趋势。

9.3 半纤维素生物降解聚合物原料及其应用

9.3.1 木质林产物中半纤维素成分的组成

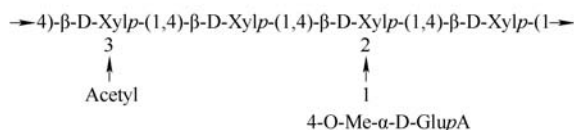
与由确定结构的 β -1,4-吡喃(型)葡萄糖单元组成的均相纤维素聚合物主链相比较,半纤维素通常是由多种糖类单体组成的杂聚物,其组成成分也呈现多种排列形式,例如由很

多侧链连接在主链上的接枝结构聚合物。陆地上半纤维素中的单糖成分通常包括戊糖（如 D-吡喃木糖和 L-阿拉伯糖）和己糖（如 D-半乳糖、D-葡萄糖和甘露糖）。硬木和软木半纤维素通常还包含其他多种糖醛酸成分，例如根据数的种类包括 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸、D-葡萄糖醛酸和 D-半乳糖醛酸。单糖和醛酸在半纤维素中通常聚合成多糖（每个分子主链通常含 150~200 个糖分子），如葡多糖、木多糖、甘露多糖、半乳多糖和葡内醚糖酸，其分子质量通常小于伸展纤维素的分子质量（Coughlan 和 Hazelwood, 1993）。

由于软木和硬木种类的不同，木质林产物的化学成分和其各自的木质纤维素成分也往往不同。在温带地区，软木要比硬木含更多的木质素（软木中含 25%~35% 的木质素，硬木中含 18%~25% 的木质素）和甘露糖，而具有较低含量的吡喃木糖（Coughlan 和 Hazelwood, 1993）。软木树种中半纤维素的主要存在形式为部分乙酰基化的半乳葡甘露多糖（20%）和少量木多糖（10%）（Coughlan 和 Hazelwood, 1993）。而硬木中的半纤维素则含有较高含量的部分乙酰基化的酸性木多糖（即 O-乙酰-4-O-甲基葡萄糖醛酰木糖在硬木林产物中含 20%~35%）和少量的葡甘露多糖（Coughlan 和 Hazelwood, 1993）（图 9.2）。硬木半纤维素具有较高的乙酰基化程度，平均每 10 个吡喃木糖中含 7 个乙酰基，而软木半纤维素中每 10 个葡甘露多糖中含 2~3 个乙酰基（Coughlan 和 Hazelwood, 1993）。对于硬木中半纤维素这种高度的乙酰基化必须在酸性水解环境及消毒/预发酵过程中进行，这是由于在该过程中可以产生较高的酸性，进而可以抑制乙酸在随后发酵过程中的含量增加。

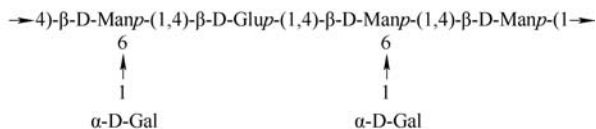
硬木

O-乙酰-4-O-甲基葡萄糖醛酰木糖



软木

半乳葡甘露多糖



阿拉伯-4-O-甲基葡萄糖醛酰木糖

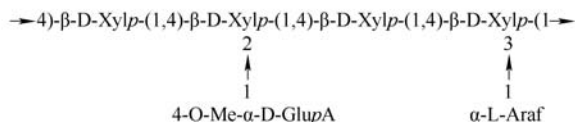


图 9.2 硬木和软木树种中半纤维素主要成分的分子结构

9.3.2 半纤维素发酵前的预处理

对于半纤维素,在很多生物技术中的应用主要是利用其酸解后的产物溶液,半纤维素中原始的木多糖可以裂解为吡喃木糖及其齐聚物。该糖化过程可以通过化学方法实现,也可以通过物理或酶处理方法实现。森林产物中的半纤维素成分通常需要在稀酸或酶中进行发酵前的预处理。稀酸水解通常在低浓度的无机酸(硫酸、盐酸,2%~5%)、高温(如150~170℃)和高压(10个标准大气压)条件下进行(Sun和Cheng,2002)。高浓度的酸性水解可以在较低的温度下进行并且具有很高的产率,但往往具有较高的酸消耗成本、酸回收成本以及腐蚀设备等缺点(Gallbe和Zacchi,2002; Jones和Semran,1984)。因此,低浓度的酸通常用来将木片中的木多糖转化为吡喃木糖,在该过程中需要较高的温度和较低的pH值,且往往还会产生有毒性的糖降解产物。这些产物包括呋喃毒素、糠醛及5-OH-甲基糠醛,其分别由戊糖和己糖降解得到。这些糠醛化合物具有一定的毒性且可以抑制发酵微生物细菌的繁殖(Jeffries,1983),因此这些化合物在发酵前必须通过消毒工艺以脱除或降低其浓度。

在高温和高压条件下对木片的汽爆处理也是一种有效的处理方法,处理结束之后将压力突然释放使得木质纤维素的结构得以破坏。经过汽爆处理,纤维素纤维可以经物理或纤维素水解酶处理除去,而其中的半纤维素则根据预处理条件被水解为各种化合物。该处理技术由于具有很好的环境优势、低能量消耗和最小程度的化学试剂使用而受到了青睐(Heitz等,1991; Vlasenko等,1997)。通常,这些蒸爆水解产物包括不完全水解的吡喃木糖齐聚物,需要经过进一步的化学或酶促法进行糖化处理。

细菌或微生物可以产生大量的木糖水解酶,该酶在半纤维素的预处理过程中将木多糖或吡喃木糖齐聚物中的内醚糖键水解。三种主要的木多糖水解酶包括 β -木内醚糖酶(水解木二糖和小分子的木糖)、内切木多糖酶(水解内部的内醚糖键,最终得到木糖、木二糖和木三糖的混合物)和外切木多糖酶(断裂外部的木糖残端)。这些木糖水解酶可以用于提高木糖单糖在水解产物中的含量,进而便于进行发酵生物转化及有选择性地由木糖由纤维素纤维中分离(Reilly,1981)。半纤维素即使经过化学或酶处理之后,在木多糖产品中偶尔还将存在一些耐受性连接,如葡萄糖木糖中的4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸,这将降低吡喃木糖及其衍生物对发酵微生物的生物利用度。在这种情况下,需要进一步进行酶(如葡萄糖醛酸酶)处理,以提高可以进行微生物发酵的吡喃木糖含量(Timell,1962)。

经酸或汽爆处理得到的木质纤维素水解产物往往还需要进行消毒处理,这是由于体系中存在各种浓度的有毒呋喃化合物(呋喃甲醛和5-HMF)、木质素降解化合物(芳香类或酚醛类化合物如香草醛、邻苯二酚、甲基儿茶酚、阿魏酸、丁香醛和4-羟基苯甲醛)和水解过程中产生的抑制有机酸(如甲酸、乙酸和乙酰丙酸)(Larsson等,1999)。5-HMF热降解后产生乙酰丙酸,糠醛降解后生成甲酸(Mussaatto和Roberto,2004b)。这些化合物的毒性主要依赖于抑制类物质的浓度、发酵微生物细菌对这些物质的耐受性以及培养条件,如温度、pH值和氧浓度等。

Cantarella 等 (2004) 研究了在 *Saccharomyces cerevisiae* 的存在下, 上述三类毒性化学成分对水解过程、同时糖化发酵过程 (SSF) 制备乙醇工艺的影响。他们发现, 与 5-HMF 和乙酸相比, 0.5 g/L 的香草醛是 SSF 过程中最有效的抑制剂。当使用较高浓度 (2 g/L) 的乙酸时, 发酵过程具有较长的延迟期且发酵产率显著降低; 当乙酸丙酮和甲酸的浓度为 1 g/L 时, 发现乙醇的产量分别降低了 38% 和 48%。高效选择性的脱除和稀释汽爆水解产物中的香草醛和有机酸抑制剂是处理过程中的重要因素, 关系到最终能否提高工艺产量。

之前已经对水解产物中的毒性成分进行了研究。经蒸爆处理或酸催化处理得到水解发酵产物中毒性成分的浓度很大程度上依赖于预处理的条件和加工的生物群的类型。通常, 这些毒性的抑制类化合物的脱除和转化是随后水解产物发酵和生物转换非常有效的一种预处理工艺 (Mussatto 和 Roberto, 2004b)。各种物理、化学和生物消毒工艺都被用来有效降低毒性化合物的浓度, 或者将这些物质转化为无毒性衍生物。

生物技术预处理就是利用特定的微生物或氧化酶将水解产物中的毒性成分脱除或转化为无毒性物质 (Mussatto 和 Roberto, 2004b)。Jonsson 等 (1998) 研究用漆酶由和白色腐朽菌 *Trametes versicolor* 中分离得到的木质素过氧化物酶对柳木水解产物进行消毒处理。通常认为, 消毒处理的机理是半纤维素发酵过程中毒性单芳香类酚醛抑制化合物的氧化聚合过程。

物理消毒的方法包括旋转蒸发法降低挥发性抑制类化合物的浓度, 如糠醛和乙酸, 以及大量的木质素基芳香类化合物, 后者将会抑制微生物的生长、生物转化和发酵微生物的代谢活性 (Converti 等, 2000; Mussatto 和 Roberto, 2004b)。该方法可以降低水解产物的体积, 进而使得糖分和非挥发性抑制类化合物 (包括木质素降解产物和提取物) 得以浓缩 (Mussatto 和 Roberto, 2004b)。水解产物也可以通过酸或碱处理 [NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 H_2SO_4 等] 的化学方法进行脱毒 (Mussatto 和 Roberto, 2004b), 该方法基于特定抑制类化合物对 pH 值的离子化依赖程度进行分离, 主要用于大量的半纤维素水解产物的脱毒处理, 例如通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入调节 pH 值为 9~10。一些物质可以选择性地进行沉淀进而从水解产物中通过过滤分离除去。活性炭、硅藻土和离子交换树脂通常被用做特定毒性化合物的吸附剂 (Mussatto 和 Roberto, 2004b)。在由半纤维素水解产物中分离乙醇和木糖醇的过程中, 多个研究课题组的研究表明, 活性炭是最有效和最经济的方法 (Gong 等, 1993; Dominguez 等, 1996; Ribeiro 等, 2001)。

上述多种处理方法的结合也往往被用于水解产物的脱毒处理。例如, Converti 等 (1999) 依次利用过碱处理 (pH 10)、硫酸处理 (pH 5.5) 和活性炭处理有效地进行消毒并将木多糖水解产物发酵得到木糖醇。活性炭处理过程中, 吸附的效率和相关的脱毒效果很大程度上依赖于处理控制条件。Mussatto 等 (2004a) 研究得到的活性炭处理最佳条件为: pH 2.0、150 r/min、45℃ 下处理 60 min, 通过该过程可以很好地脱除体系的颜色和木质素降解产物, 进而制备得到木糖醇产物。

将木质林产物的半纤维素成分进行完全水解和脱毒处理之后, 得到的纸浆副产

品可以进行微生物发酵制备各种具有附加值的产品。消毒处理的半纤维素水解产物被作为富木糖的一种原料广泛应用于生物技术领域,如微生物法制备乙醇、木糖醇和生物降解 PHA 聚合物。在 PHA 的生产过程中耗费最大的是碳资源与分离过程 (Byrom, 1987),因而利用可再生的生物基原料制备 PHA 衍生热塑性塑料产品要比石油基塑料更具优越性。下面将介绍该类生物降解聚酯的研究历史及其进展,并分析由林产原料制备 P(3HB-co-3HV) 聚合物的研究概况。

9.3.3 微生物法合成生物降解聚羟基烷酸酯的研究历史

当碳源过量或细胞的生长被最少含量的养分削弱时,聚羟基烷酸酯 PHAs 就被大量的微生物合成并成为细胞内部碳源和能量的贮存形式 (Anderson 和 Dawes, 1990; Steinbuechel 和 Fuchtenbusch, 1998)。最近,由于 PHAs 具有类似于石油基塑料的热塑性和粘弹特性,且在环境中可以完全生物降解而备受关注 (Holmes, 1998)。因此,PHA 不仅可以通过生物合成,而且这些聚合物材料还可以被自然界的微生物降解转化为无毒性的降解产物,即二氧化碳和水 (Imam 等, 1999)。PHA 聚酯除了具有可堆肥性,还可以像石油基热塑性塑料一样循环利用 (Madison 和 Huisman, 1999)。

Lemoigne 于 1927 年在 *Bacillus megaterium* 中发现的细胞内贮存材料聚 3-羟基丁酸酯 P(3HB) 标志着人们对 PHA 研究的开始。直到 19 世纪 50 年代后期,人们对微生物 P(3HB) 聚合物的研究兴趣急剧提高,在此之前的 30 年中测试手段和细胞内成分含量测定的不足一直限制着其研究进展 (Braunegg 等, 1998)。在此后的 15 年中,人们对于 PHA 的研究获得了很大的进展。直到 19 世纪 70 年代初期,有关 PHA 作为微生物体生理贮存聚合物的研究已经奠定了坚实的基础。直到人们意识到石油基聚合物工业被动荡的油价带来了一定程度的危机,生物降解 PHA 作为石油基聚合物替代品的应用研究才引起重视,并因此开发了一类用于制备塑料的新型原料 (Braunegg 等, 1998)。

受到 19 世纪 70 年代石油危机的冲击,ICI 公司开发了一种大规模生产 P(3HB) 的发酵工艺,P(3HB) 已经成为最常见和详细表征的微生物 PHA。该制备工艺应用两阶段、本体发酵工艺,并以糖类化合物为原料,以 *Ralstonia eutropha* 为发酵细菌,但制备的 P(3HB) 聚合物具有很差的可加工性(相对于传统的以石油为原料的塑料)和很高的提纯成本 (Holmes, 1998)。P(3HB) 均聚物具有很高的结晶性和脆性,因而导致了其应用范围非常有限 (Doi, 1990; Holmes, 1998)。也正是由于这些不足,随后人们开始集中于研究 3HB 和 3-羟基戊酸酯进行共聚制备聚 3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯共聚物 [P(3HB)-co-3HV], 该共聚单体赋予了聚酯较高的力学性能 (Holmes, 1988)。图 9.3 为 P(3HB)-co-3HV 共聚物的化学结构。

包装膜、纤维和容器最早是通过挤出和

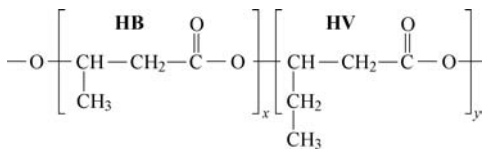


图 9.3 聚 3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯共聚物 [P(3HB-co-3HV)] 的化学结构

(注: x 和 y 分别代表 3-HB 和 3-HV 共聚单体单元在聚合物主链上的数目)

铸模成型工艺制备得到的,但由于 P(3HB) 在 170 ~ 200℃ 范围内发生的部分降解以及 PHAs 较低的结晶速率使得该类材料具有非常高的加工成本 (Amass 等, 1998)。ICI 公司在随后的研究中进一步改进了发酵工艺和之后的加工工艺,并尝试进行大规模商业化 P(3HB-co-3HV) 共聚物的生产,该产品可以替代石油基聚烯烃制备薄膜、容器和瓶子等 (Holmes, 1985)。

基于 P(3HB-co-3HV) 共聚物的生物降解和其生产原料的可再生性,ICI 公司于 1983 年首次开始商业化生产含 3HV (0 ~ 24 mol%) 的共聚物,并命名为 Biopol (Mohanty 等, 2000)。由于较高的发酵和生产成本,以及商业化石油基塑料树脂相对低廉的价格使得大规模商业化生产 P(3HB-co-3HV) 成为可能。之后, Monsanto 开始 Biopol 的研究并利用转基因细胞在实验室中生产了 PHA 聚合物, Wella AG, Darmstadt 于 1990 年开始利用吹模工艺生产香波瓶,由于其满足环境友好性标准和人们可接受的相对较高的价格使得该类产品的商业化也获得了成功 (Mohanty 等, 2000)。Metabolix 于 1998 年从 Monsanto 获得了 Biopol 的生产专利权,将该产品列为其 PHA 系列,最近他们还获得能源部门的许可通过转基因技术由柳枝稷生产 PHA。其他公司也在开发新型 PHA 的生产和加工工艺,包括 Procter Gamble 公司生产的 PHA 产品 Nodax™ (Narasimhan 和 Green, 2004),该产品是由 3HB、少量的 3-羟基己酸酯以及少量含长侧链 3HB 的单体共聚得到的 PHA 产品。这些共聚物可以单独使用,或者与其他共聚物一起使用,并可用于制备薄膜、纤维和注塑器件 (Bond, 2004)。

9.3.4 聚羟基烷酸酯的物理性能与化学性能

P(3HB-co-3HV) 共聚物的物理性能与化学性能可以通过改变 3HV 的摩尔含量进行调控,随着 3HV 含量的增加,材料的弹性也随之增大。PHA 共聚酯中主要单体组分的含量可以通过微生物有机体种类、基质与共基质的比例以及发酵条件的选择进行调控。尽管 P(3HB) 聚合物具有稍高的结晶度并呈现一定的脆性和刚性,其物理性能和力学性能类似于热塑性塑料,如聚丙烯 (Doi, 1990)。将 3HV 嵌入 P(3HV-co-3HB) 共聚物中,可以提高相应聚合物的物理性能并降低其结晶度,使制备得到的塑料更具韧性并具有较高的断裂伸长率 (Doi, 1990)。较高摩尔含量的 3HV 组分可以使聚合物具有较低的熔融温度,并可拓宽材料的热加工温度范围,使得材料的熔融加工温度充分低于其相应的热降解温度 (即在该温度处材料开始发生断链且分子量变小)。表 9.1 列出了均聚物 P(3HB) 和 20mol% 3-羟基戊酸酯的 P3HB-co-20mol% 3HV 共聚物的熔融温度、玻璃化转变温度和结晶度,并与石油基聚合物聚丙烯和低密度聚乙烯进行对比。

表 9.1 聚羟基烷酸酯聚合物和石油基塑料的物理性能

聚 合 物	熔融温度 T_m /℃	玻璃化转变温度 T_g /℃	结晶度 (%)
聚 3 羟基丁酸酯 P(3HB)①	177	4	60
聚 (3 羟基丁酸酯-共聚-20% 3 羟基戊酸酯) [P(3HB-co-20% 3HV)]①	145	-1	56

(续)

聚 合 物	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	结晶度 (%)
聚丙烯 ^②	176	- 10	50 - 70
低密度聚乙烯 (LDPE) ^②	130	- 36	20 - 50

- ① P(3HB)和P(3HB-co-20% 3HV)的数据摘录自 Madison 和 Huisman, 1999。
② 聚丙烯和低密度聚乙烯的数据摘录自 Tsuge, 2002。

在传统的微生物发酵制备 PHA 材料的过程中，加工工艺、培养条件、基质与共基质的比例控制都对 PHA 聚合物的物理性能有着重要的影响，特别是对熔融温度和玻璃化转变温度。共聚物 P(3HB-co-20mol% 3HV)的力学性能也较 P(3HB)均聚物有所提高，例如弹性模量由 3.5GPa 降低到 0.8GPa，断裂伸长率由 5% 提高到 50% (Sudesh 等, 2000)。聚合物的组成控制和及相应的物理性能控制是非常重要的一个因素，这是由于部分应用需要具有更强韧性和弹性的聚合物，而其他应用则需要刚性和非弹性的聚合物。

由于较低的熔融温度、较好的热稳定性和增强的力学性能，P(3HB-co-20mol% 3HV)共聚物具有非常广泛的商业应用。PHA 类聚合物的物理性能和力学性能可以从结晶塑料到弹性橡胶，其适宜的熔融温度方便进行商业化的挤出、注塑和纤维纺丝，进而制备各种具有附加值的产品 (Sudesh 等, 2000)。其他具有中等长度侧链的 PHAs 聚合物也由于具有较低的结晶度和很好的力学性能而应用在多种领域 (Gross 等, 1989)。该类 PHA 聚合物或共聚物的结晶度较低是由于含较长侧链的单体组成了聚合物主链，进而使得聚合物在晶格区域中堆积不够充分。

9.3.5 聚羟基烷酸酯的生物降解性能

正如之前所述的纤维素酯，聚合物的组成、结构以及降解环境的特征都会影响到降解机理和动力学。在目前的垃圾处理方法中，城市垃圾掩埋点和处理堆都将可能是 PHA 聚合物的最终降解环境。Yue 等(1996) 研究了 P(3HB-co-20mol% 3HV)和P(3HB) 聚合物在模拟城市固体垃圾生物反应器中的堆肥特性，并控制体系的温度和相对湿度分别为 55℃ 和 54%。可能由于 PHA 降解微生物的数量和种类的不同，以及在发酵和蚀损过程中聚合物表面不断地增加，降解动力学在 24 天的实验过程中完全不同，并在 10 ~ 15天内观察到了最大质量损失速率为 50 ~ 55μg/mm²。此外，他们还观察到 P(3HB-co-20mol% 3HV)共聚物要比 P(3HB)均聚物具有更高的降解速率。这些研究结果与文献中的另一篇研究结果相一致，该研究利用由 *Alcaligenes faecalis* 分离出来的细胞内 P(3HB)降解酶 (Dio 等, 1990)，结果表明 P(3HB-co-4HB)共聚物具有比P(3HB)更高的质量损失速率。该降解酶主要通过表面溶解催化聚合物的降解过程。共聚物较快的降解过程可以解释为共聚单体侧链所引起的结构缺陷所致，因为这些侧链将会降低聚合物的结晶度并使细胞外 PHA 降解酶很容易与聚合物发生作用。

Ishigaki 等 (2004) 比较了多种商业化生物降解聚合物，包括P(3HB-co-8mol% 3HV)共聚物薄膜在厌氧和喜氧垃圾堆埋生物反应器中的降解过程。他们发现，在厌氧堆埋环境中经过 120 天后，PHA 聚合物没有发生明显的质量损失和薄膜的断裂。外部供

以 100mL/min 的氧气时,使得聚合物的降解速率有明显提高,聚合物的质量损失几乎达到 100%,且聚合物在经过 120 天的实验之后产生了薄膜碎片。在喜氧反应器中,他们也观察到 PHA 降解微生物的种类要高很多。在另外一篇研究文献中,Ishigaki 等(2000)曾认为喜氧微生物通常要比厌氧微生物具有更高的生物降解活性。

处理环境可以影响微生物的特征和活性,进而对 PHA 聚合物的降解动力学产生重要的作用。Kim 等(2000)将 7 个 P(3HB)降解细菌置于 28℃、37℃ 和 60℃ 下孵化的不同类型土壤中,如森林土壤、沙地、活化淤泥和农场土壤,对三种商业化生物降解聚合物如 P(3HB)薄膜的降解特性进行研究。聚合物 P(3HB)在活化淤泥中于 37℃ 下的质量损失最大,约有 80% 的薄膜在经过 25 天的孵化后完全消失。而在森林土壤和沙地土壤中经过相同的时间只有小于 10% 的质量损失,很有可能是由于在该类环境中具有非常有限的微生物种群和数量所致。

9.3.6 基于林产原料的聚羟基烷酸酯的研究历史与经济价值

通常,与传统的石油基商品树脂相比,PHA 产品在生产成本上并没有竞争力,这也是抑制这些生物降解聚合物得到大规模应用的主要因素。最早商业化的 P(3HB-co-3HV)是利用自然界的 *Ralstonia eutropha* 为生产菌种,以葡萄糖和丙酸为基质,其生产成本约为 16 美元/kg PHA (Lee, 1996; Reddy 等, 2003)。Lee (1996)研究了在各种基质中生产 P(3HB)的产率和成本。以葡萄糖和蔗糖为基质,其产率约为 40% P(3HB)/g 基质,基质的使用成本约为 1.35 美元/kg P(3HB)。以葡萄糖为基质的生产成本要高于商业化的石油基塑料如聚丙烯,后者碳原料和产品的市场价分别约为 0.185 美元/kg 和 1 美元/kg。因此,进一步降低 PHA 的生产成本(例如 Biopol 的生产成本约为聚丙烯的 16~18 倍之多)是取代传统石油基非生物降解树脂的一个方法,并将拓宽这些 PHA 聚合物的市场。尽管 PHA 不可能立即完全取代石油基产品,但是 PHA 类产品的生物降解性能、生物相容性及可由再生资源制备的特点使其具有广泛的应用,这也是目前市场研究的趋势(Luzier, 1992; Braunegg 等, 1998)。也正是由于 PHA 类聚合物的应用潜力和环境优势,目前的研究也主要集中于低成本产品的生产方法。

除了考虑到 PHA 总的生产成本,还需要考虑到基质、发酵过程、提取/分离以及加工费用等。提取的费用很大程度上受生物体细胞内积聚 PHA 量的影响。例如,Choi 和 Lee (1997)的研究表明,对于较低水平微生物体系的 50% P(3HB)积聚量,其提取成本为 4.80 美元/kg P(3HB),而对于 80% 积聚量的类似生产体系,其提取成本仅为 0.92 美元/kg P(3HB)。提取成本对于细胞内聚合物积聚量的依赖性主要是因为提取过程中需要分别用到不同的溶剂和工艺将聚合物、细胞内生物钟及腐殖质分离。1999 年之前,4.3mol% 3HV 含量的 P(3HB-co-3HV)共聚物的浓度对最大可达到 117g/L (Kim 等, 1994)。然而,Choi 和 Lee (1999)最近利用由 *Alcaligenes lactus* 克隆 PHA 生物合成基因得到重组菌种 *Escherichia coli*,用传统的葡萄糖和丙酸基质通过分批给料发酵制备 P(3HB-co-3HV),其最大产物浓度达到了 158.8g/L。以 100000t 的生产规模来计算,这些数据计算得到的生产成本为 5.05 美元/kg,而之前则为 9.75 美元/kg。通过改善提取

工艺,如利用 NaOH 分解方法,生产成本还可降低到 3.95 美元/kg (Choi 和 Lee, 1999)。这样的生产成本与聚乳酸等其他生物降解塑料产品相当 (Reddy 等, 2003)。

在总的生产成本计算过程中,基质的成本占有很大比例 (Yamane, 1992)。由于基质的成本约占总生产成本的 50%,目前大量的研究集中于研究生物合成 PHA 聚合物的廉价和可再生原料 (Choi 和 Lee, 1997)。也正是由于这些原因和石油基聚合物产品的很多不足,非常多的研究机构正在积极开展由廉价的可再生资源如农业、林业和食品垃圾生产 PHA 的研究。利用蔗糖蜜和酪乳清基质生产 P(3HB)时,可以使基质的成本分别降低到 0.52 美元/kg 和 0.22 美元/kg (Lee 1996)。基于自然界中大量未被利用的林产资源的半纤维素成分,利用这种富木糖原料制备 PHA 聚合物产品已经成为很多研究机构的首要研究目标。

利用半纤维素水解产物为主要碳源可以大幅度降低最终 PHA 产品的成本。Lee (1996) 的对比研究结果表明,尽管特定的基质具有非常低的产率 [如约 20% P(3HB)产率/g 基质],但如果使用半纤维素水解产物 (其价格约为 0.07 美元/kg) 为碳源时,可以使最终基质的成本降低到 0.34 美元/kg P(3HB), 约比使用葡萄糖的基质体系低 2~4 倍。Young (1994) 和 Ramsay 等 (1995) 的研究结果表明, *B. cepacia* 可以将吡喃木糖和半纤维素水解产物转化为 P(3HB)均聚物。与葡萄糖相比,使用吡喃木糖可以使基质的成本降低 50% 以上。使用由半纤维素水解产物中的木多糖成分发酵得到的戊糖可以使基质的成本降低到 76 美元/t PHB, 如果吡喃木糖的产率可以再提高 3 倍,那么其生产成本就可以更大幅度地得以控制。

目前,有多家公司正在开展廉价的新型 PHA 聚合物的研究,包括 Procter 和 Gamble 公司最近开发的一种新型的 PHA 产品 Nodax™。在 2004 年该产品的市场生产规模达到 90~900t,到 2005、2006 年,PHA 产品的生产成本可以达到 2.20 美元/kg (Narasimhan 和 Green, 2004)。目前,对 PHA 聚合物产品研究的日益增长主要归因于该类塑料产品在生物降解过程中的绿色环保效应,其降解中间产物无毒性,并可以利用可再生资源 (包括污水) 进行大规模生产廉价的 PHA 产品。

9.3.7 基于林产资源的微生物合成聚羟基烷酸酯

PHAs 的总生产成本需要进一步降低,并可以与商业化的石油基塑料 (如聚丙烯和聚乙烯) 相竞争 (Keenan 等 2004)。基质成本的降低是生产成本得以改善的最大因素。目前的研究主要集中于利用可再生且廉价的基质或共基质制备 PHA 共聚物新型工艺。

P(3HB-co-3HV) 是受到最大关注的一类聚合物,与 P(3HB) 相比,该共聚物优异的物理性能和力学性能使其更易于进行熔融加工及之后的商业化应用。相关研究已经表明 (Keenan 等 2005; Nakas 等, 2004), 对半纤维素水解产物进行蒸爆和有机溶剂萃取处理后可以制备 P(3HB-co-3HV) 共聚物,其中乙酰丙酸被用做共基质。

乙酰丙酸可以与吡喃木糖结合制备 P(3HB-co-3HV), 被确认为是一种潜在的量产基 P(3HB-co-3HV) 共基质 (Bozell 等, 2000)。在 Jang 和 Rogers (1996) 的研究中,以乙酰丙酸作为有机酸共基质,以由葡萄糖得到的 *Alcaligenes* sp. SH-69 作为主要碳

源合成了 P(3HB-co-3HV) 共聚物。他们还发现共基质乙酰丙酸的使用可以加快增长速率, 在振动培养器中 PHA 的积聚浓度可以由 0.05% 提高到 0.1%。

乙酰丙酸可以由大量的碳水可再生生物原料 (包括含纤维素的林产资源和农业废弃物、纸浆污泥、造纸工艺中的纤维粉屑) 廉价制备得到 (Bozell 等, 2000; Cha 和 Hanna, 2002)。Biofine 公司 (South Glens Falls NY, USA) 已经开发了一种两阶段反应工艺, 对己糖在稀释无机酸中进行水解制备得到乙酰丙酸, 产率可以达到 60% 以上且副产品含量也大幅降低 (Bozell 等, 2000)。基于 Biofine 工艺, Bozell 等 (2000) 预计乙酰丙酸的生产成本可以降低到 0.09 ~ 0.22 美元/kg。而在 2004 年, 精制乙酰丙酸在化工应用中的销售价格为 0.99 ~ 1.21 美元/kg, 其潜在的生产规模约为 450 万 t (Fitzpatrick, 2004)。

乙酰丙酸对生物种群的增强效果以及之后的细胞内 PHA 积聚量的增加, 吡喃木糖的结合使用以及以可再生碳原料的应用, 都将可能使得聚合物的生产成本大幅度降低 (Keenan 等 2004)。在以可再生原料 (林产资源) 制备 PHA 聚合物的过程中, 研究者们探索了 *Burkholderia cepacia* 由吡喃木糖和乙酰丙酸制备 P(3HB-co-3HV) 的能力 (Keenan 等, 2004)。结果表明, 在 *B. cepacia* 的震动培养器中, 使用吡喃木糖和乙酰丙酸共基质, 当共基质的浓度高于 0.53% 时, 体系的生长速率和 PHA 的积聚量具有很明显的增强效应, 相应的干生物体和 P(3HB-co-3HV) 的产率分别为 9.5g/L 和 4.2g/L (图 9.4) (Keena 等, 2004)。由该震动培养器制备的 P(3HB-co-3HV) 共聚物通过 300MHz¹H NMR 进行分析, 其中 3HV 的含量达到了 43mol%。当乙酰丙酸的含量继续增加时, 共聚物中 3HV 的含量可以达到 61mol%, 但同时细胞和 PHA 的产率却又有非常明显的降低。

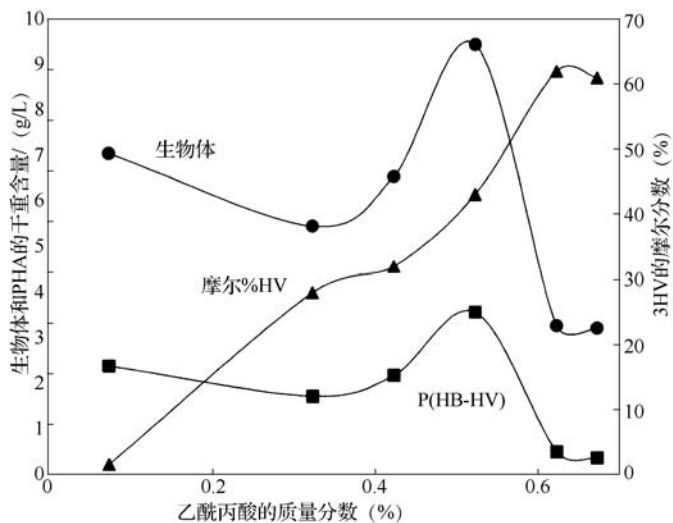


图 9.4 在含量为 2.2% 的木糖和各种浓度的乙酰丙酸中, *Burkholderia cepacia* 在摇瓶培养器中的生物种群和 P(3HB-co-3HV) 产率

在 PHA 聚合物系列中, P(3HB-co-3HV) 共聚物的独特之处在于 3HB 和 3HV 组分的结构尺寸很相似, 因而共聚单体可以在相互的晶格区域内进行结晶。这种现象被

称为同质二象，在聚合物中非常罕见。在系列 P(3HB-co-3HV) 共聚物样品中，其熔融温度与 3mol% 3HV 组分之间的曲线关系被称为伪共晶模式。这种“V”型的熔融温度曲线对应于 HB 晶格到 HV 晶格的过渡，通常出现在 30mol% 3HV 区域处 (Blumh 等, 1986; Bloembergen 等, 1989)。由吡喃木糖和乙酰丙酸制备得到的 P(3HB-co-3HV) 共聚物样品经 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 表征后，其结果呈现伪共晶模式 (表 9.2) (Keenan 等, 2004)。P(3HB-co-3HV) 共聚物样品的热重分析 (TGA) 结果表明，聚合物链的热降解起始温度通常高于熔融温度约 54 ~ 100℃，平均差值为 92℃。在熔融温度和热降解开始温度之间相对较宽的温度差值在理论上就使得聚合物的熔融加工更加安全和易于操作，进而也可以保持聚合物的相对分子质量不变及 PHA 共聚物产品相关的物理性能和力学性能。

相对分子质量和相对分子质量分布是聚合物最重要的特征，并决定着聚合物的物理性能和力学性能，进而影响到聚合物最终产品的应用范围。Madison 和 Huisman (1999) 的研究结果表明，随宿主微生物的不同，PHA 聚合物的粘均分子质量通常为 50000 ~ 1000000Da。该相对分子质量范围就足以使得 PHA 聚合物的特征类似于传统的商品树脂 (Madison 和 Huisman, 1999)。根据本征粘度测量，基于聚合物相应的本征粘度和文献报道的 PHB 均聚物的 Mark-Houwink 常数 ($K = 1.18 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$, $\alpha = 0.78$) (Akita 等, 1976) (表 9.2)，就可以计算出由吡喃木糖和乙酰丙酸制备得到 P(3HB-co-3HV) 共聚物的粘均分子质量。由 *B. cepacia* 在震动培养器中制备得到 P(3HB-co-3HV) 共聚物的粘均分子质量通常为 469 ~ 919 kDa (平均 687 kDa)，稍高于其他微生物制备得到的 PHA 聚合物。因此，由 *B. cepacia* 制备的 P(3HB-co-3HV) 共聚物的相对分子质量通常可以满足特定的商业需要，且聚合物的组成具有很好的可控性 (具有较宽范围的 mol% 3HV) (表 9.2)。

表 9.2 含 0.8 ~ 61mol% 3HV 的 12 个 P(3HB-co-3HV) 共聚物的物理、化学性能

3HV 单元的 摩尔分数 (%)	熔融温度 T_m /℃ ^①	玻璃化转变温度 T_g /℃	热分解温度 T_{decomp} /℃ ^②	本征粘度 [η]/(dl/g)	粘均分子质 量 M_v /kDa ^③
0.8	174.3	2.1	273.4	3.4	511
1.4	173.7	1.6	270.4	5.4	919
2.6	172.8	2.3	254.8	4.1	647
15	166.1	0.8	254.7	4.0	627
17	161.4	0.5	253.7	4.7	779
19	160.9	-0.5	238.1	5.3	897
20	157.2	-0.6	249.2	4.3	683
22	157.9	-0.8	258.8	3.2	469
25	154.2	-0.9	257.3	4.2	671
28	154.5	-1.1	259.3	4.4	700
56	159.5	-10.6	252.2	4.5	721
61	171.8	-11.9	225.5	4.0	622

① 对于具有多个熔融峰的样品， T_m 被定义为 DSC 循环中第二个较高的吸热峰。
② 通常通过一级质量微分曲线分析，将初始质量的 0.032% 损失温度处定义为 T_{decomp} 。
③ 根据聚合物相应的粘度值和文献中发表的 PHB 均聚物的 Mark-Kouwink 常数值计算得到。

P(3HB-co-3HV)共聚物的组成控制可以通过在发酵过程中乙酰丙酸与吡喃木糖的比例进行调节,共基质的量通常为0.07%~0.67% (Keenan等,2004)。通过对300MHz^[1]H NMR谱图的放大和归一化分析,可以发现3HV的摩尔分数在逐步增加(图9.5)(Keenan,2004)。这些峰分别对应于单体上侧链的甲基质子信号,并可以

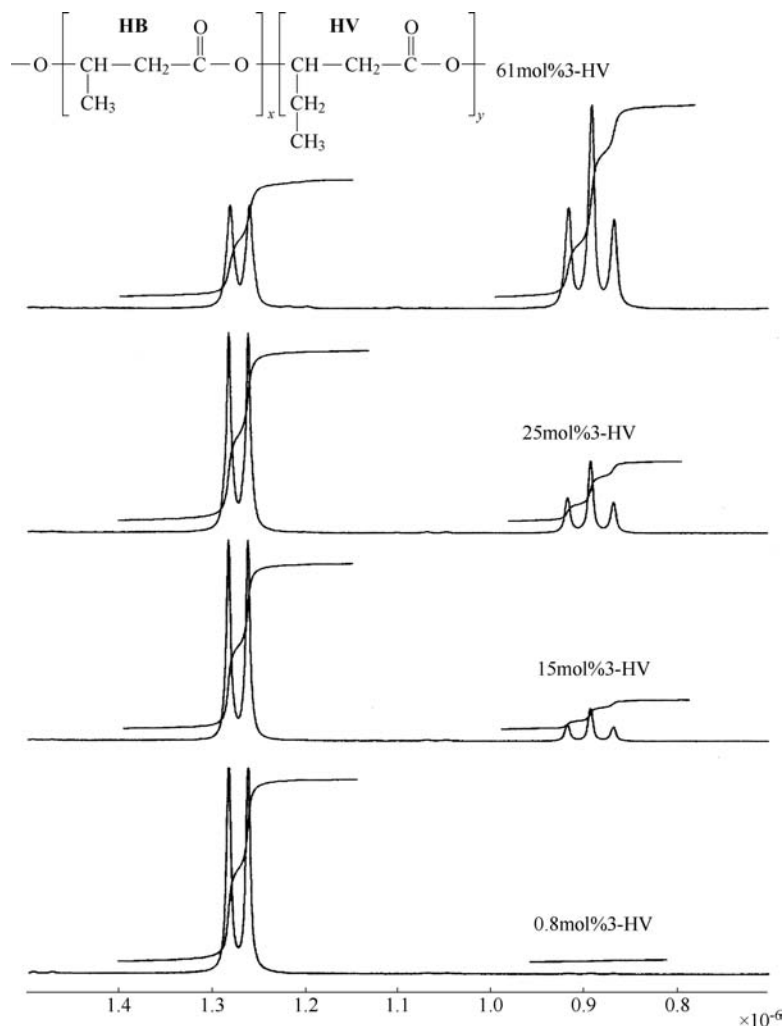


图9.5 由300MHz^[1]H NMR得到的P(3HB-co-3HV)样品的各组分化学位移谱图,表明通过调节发酵介质中乙酰丙酸共基质与木多糖基质的比例可以不断提高 *Burkholderia cepacia* 合成共聚物中 mol% 3HV 的分数。通过定量积分分析 3HB 在 1.27ppm 和 3HV 在 0.88ppm 处的面积可以得到 P(3HB-co-3HV) 共聚物中的各相应单体的甲基侧链化学结构

用来进行定量分析。与 Shang (2004) 和 Bloembergen (1989) 等研究的微生物 P(3HB-co-3HV) 相似,通过 75.5MHz¹³C NMR 中的化学位移和分别对应于 3HB、3HV

序列碳原子信号的相对强弱分析（表 9.2），表明在 PHA 聚合物中这些羟基烷酸酯单体单元在统计上呈无规分布（图 9.6）（Keenan 等，2004）。

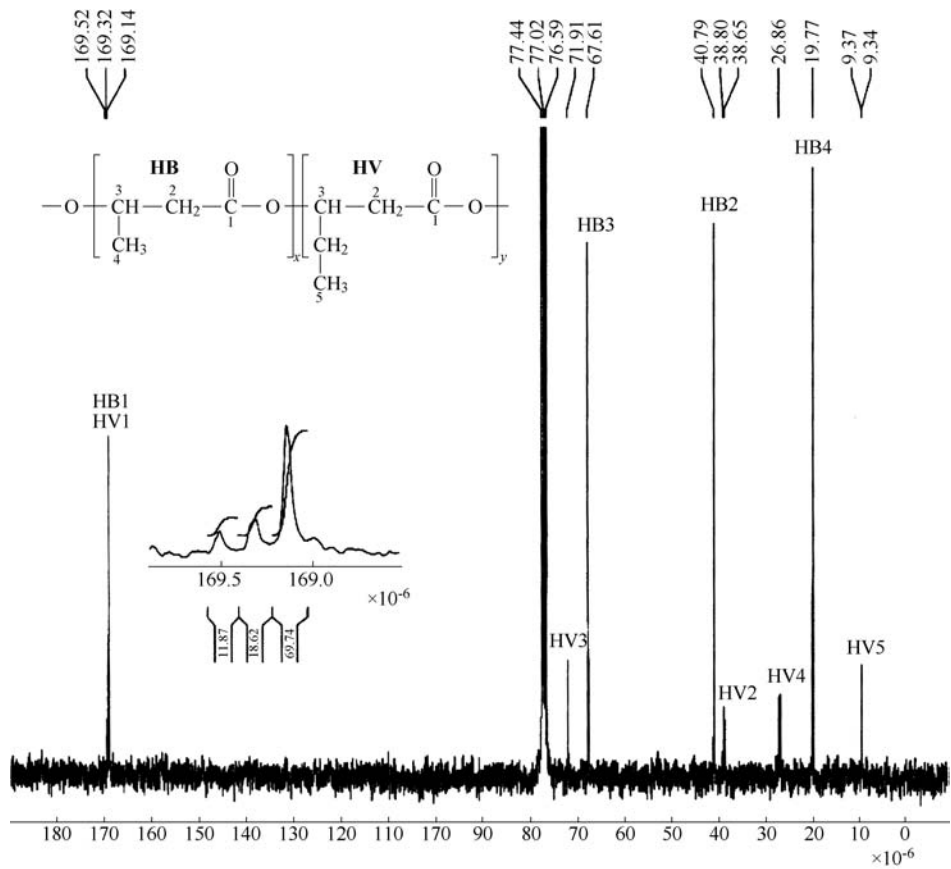


图 9.6 由 *B. cepacia* 在木糖和乙酰丙酸介质中合成的 P(3HB-co-20mol% 3HV) 样品主链和侧链碳原子的 75.5MHz^[13]C NMR 核磁化学位移归属和化学结构。局部放大谱图中可以清晰看到三个明显的化学位移和积分面积，并分别对应于无规共聚物上不同的二元序列 3HB-3HB、3HB-3HV、3HV-3HV 的相对强度（Keenan 等，2004）

作者实验室成员利用白杨树富含木多糖的半纤维素成分作为主要的原料，在 *B. cepacia* 作用下将微生物转化为 PHA。特殊的是，由 NREL 净水处理工艺分批制备得到的 C5 半纤维素水解产物可以利用 TVA 消毒处理工艺进行处理（Strickland 和 Beck，1984）。通过添加适量乙酰丙酸的有机酸共基质，也由可再生原料制备了 P(3HB-co-3HV) 共聚物，且该聚合物的物理性能和化学性能使其适宜用做生物降解工业塑料。表 9.3 列出了由脱毒处理的半纤维素水解产物和乙酰丙酸生物制备得到的 P(3HB-co-3HV) 共聚物的物理性能和化学性能。

表 9.3 分别以半纤维素水解产物和乙酰丙酸为可再生森林基基质和共基质，经 *Burkholderia cepacia* 摇瓶培养合成的 P(3HB-co-3HV) 共聚物的物理、化学性能

3HV 单元的 摩尔分数 (%)	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	玻璃化转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomp}}/^\circ\text{C}$	$[\eta]/(\text{dl/g})$	M_v/kDa
16	156.1	-0.8	224.1	3.73	587
25	155.7	-0.6	210.9	3.67	575
50	97.4	-7.3	245.7	3.22	569
52	103.3	-7.1	254.7	3.68	578

这些半纤维素基共聚物的本征粘度和 M_v 计算方法与商业化的吡喃木糖和乙酰丙酸基聚合物样品相同，这些特征也表明聚合物非常适宜于进行熔融加工。含 16mol% 和 25mol% 3HV 的水解产物基样品也具有 T_m 、 T_g 和 T_{decomp} ，较高含量 3HV (50mol% 和 52mol%) 的样品虽然也具有较高的 T_g 和 T_{decomp} ，但其熔融温度却非常低。将 50mol% 和 52mol% 含量的 3HV 聚合物较 16mol% 和 25mol% 含量的 3HV 聚合物早 6~8 个月旋涂制膜后，可以发现前者具有连续的二次结晶过程 (Bluhm 等, 1986)。在 DSC 测试中经第一次热循环分析可以得到这些聚合物的熔融转变，较高的结晶度和晶体尺寸的多样性可以归因于聚合物较低的 T_m 值，这是由于 T_m 值通常对结晶尺寸非常敏感。所得聚合物的熔融温度 (97℃ 和 103℃) 刚好与之前报道的结果相一致 (Bluhm 等, 1986; Bloembergen 等, 1989)，这其中也要考虑到熔融温度对 PHA 聚合物中晶体的组成具有很强的依赖性。

9.4 补充材料

9.4.1 文献和综述资料

- [1] Bertrand, J.L., B.A. Ramsay, J.A. Ramsay, C. Chavarie. 1990. 'Biosynthesis of poly- β -hydroxyalkanoates from pentoses by *Pseudomonas pseudoflava*'. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 3133-3138.
- [2] Lee, S.Y. 1998. 'Poly(3-hydroxybutyrate) production from xylose by recombinant *Escherichia coli*'. *Bioproc. Engin.* 18: 397-399.
- [3] Luengo, J.M., B. Garcia, A. Sandoval, G. Naharro, E.R. Olivera. 2003. 'Bioplastics from microorganisms'. *Curr. Opin. Microbiol.* 6: 251-260.
- [4] Ramsay, B. A., K. Lomaliza, C. Chavarie, B. Dube, P. Bataille, J. A. Ramsay. 1990. 'Production of poly-(β -hydroxybutyric-co- β -hydroxyvaleric) acids'. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 2093-2098.
- [5] Ramsay, B.A., J.A. Ramsay, D.G. Cooper. 1989. 'Production of poly- β -hydroxyalkanoic acid by *Pseudomonas cepacia*'. *Appl. Environ. Microbiol.* 55: 584-589.
- [6] Salehizadeh, H., M.C.M. Van Loosdrecht. 2004. 'Production of polyhydroxyalkanoates by mixed culture: recent trends and biotechnological importance'. *Biotechnol. Advanc.* 22: 261-279.
- [7] Scott, G. 2000. '“Green” polymers'. *Polym. Degrad. Stabil.* 68: 1-7.
- [8] Trotsenko, Y.A., L.L. Belova. 2000. 'Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and its regulation in bacteria'. *Microbiology* 69: 635-645.

9.4.2 聚羟基烷酸酯和林产资源相关的网站和链接

<http://www.esf.edu/resorg/rooseveltwildlife/Research/biodegplastic/biodegplastic.htm>

Channelling New York State's forest-derived renewable resources towards the microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs), as biodegradable polymers, etc.

<http://www.nodax.com>

Procter and Gamble combines the performance of plastics with environmental sustainability, etc.

<http://www.metabolix.com>

Metabolix applies the cutting edge tools of biotechnology to create a new generation of highly versatile, sustainable, environmentally-friendly plastics, etc.

<http://www.unifr.ch/nepswiss/pages/research.html>

Metabolic engineering for the synthesis of polyhydroxyalkanoates in plants, etc.

[http://www.forestresearch.co.nz/internallink.asp?topic=Added%2520Value%2520 Biomaterials](http://www.forestresearch.co.nz/internallink.asp?topic=Added%2520Value%2520Biomaterials)

The waste treatment group at Forest Research investigates bacteria that produce polymers such as polyhydroxyalkanoates (PHA) in the cell, etc.

9.4.3 基于可再生基质的聚羟基烷酸酯聚合物产品的其他问题

与传统的石油基聚合物加工工艺相比,一些 PHA 聚合物产品的制备工艺需要很高的能量消耗,并产生很多副产品。很多情况下能量消耗都与基质的选择有很大关系,而基质的选择往往还要考虑到作物的种类、运输以及之后的发酵处理。例如, Gerngross (2000) 的分析表明,一些绿色工厂的生产方法比传统的方法还要消耗更多的能量并带来更多的污染。将玉米生物转化为 PHA 聚合物过程中的成本就要考虑到下面几个因素,如谷物要生长、收割并运到加工厂,进行葡萄糖的提取以及之后的发酵制备细胞内 PHA 聚合物。细胞还要进行淋洗、离心分离、二次淋洗和离心处理、浓缩并干燥成为粉末。与石油基工艺生产聚苯乙烯相比,上述工艺要多消耗 19 倍的电能、22% 的蒸气和 7 倍多的水。这些数据包括在能量生产过程中燃料油的消耗,谷物生长过程中所需肥料、杀虫剂和农药的消耗,以及作物收割加工过程中的费用。Gerngross 计算得到,每生产 0.46kg PHA 产品就要消耗 1.09kg 的燃料油,而通过化学工艺生产 0.46kg 聚苯乙烯则需要 1.03kg 的燃料油。此外,在所谓的绿色生产方法中发酵过程完全燃烧 1.09kg 的燃料油也为环境带来了较大的污染,而在化学工艺中只需要燃烧 0.57kg 燃料油。

然而, 也正如 Gerngross 所述, 如果将这种生物工艺的缺陷作为不发展生物材料的借口将是非常错误的。必须认识到, 目前凭借现有的手段可以评估生物技术对环境的影响, 可以知道某些方略是失败的, 但同时其他一些方法可能具有很大的优越性。例如, 将半纤维素水解产物作为 PHA 发酵制备过程中主要的碳原料时, 它不是一种食品作物, 而是纸浆和造纸工业中生产线中的一些废料。这些另类的可发酵碳原料在工厂中用于燃烧产生能量, 而有时则被作为环境的垃圾进行废弃处理。利用由林产资源得到的 C5 生产线中的产品作为 PHA 的生产基质, 将大幅度降低发酵糖制备过程的能量和劳动力的投入。制备这类具有附加值的 PHA 聚合物不仅降低了石油基塑料产品生产过程中的环境污染, 还使半纤维素废弃物的量达到了最小。因此, 基于可再生的林产资源进行 PHA 的生物合成方法既降低了生产成本又减少了废弃物量。

9.5 总结

最初, 合成聚合物的设计主要基于材料的耐久性和耐降解性, 因此就带来了垃圾废弃物的堆积问题。随着人们环保意识的增强和石油资源的匮乏, 生物降解聚合物成为全球性的一个研究课题。关于生物降解塑料的研究和发展目的主要是开发一种可以替代传统石油基塑料的廉价和环境友好性的产品。要达到生产这种绿色材料的目的, 就要不断研究这类新型生物降解聚合物的合成, 开发高效的生产体系, 利用生物可再生原料作为持久性生产体系。

开发廉价的生产 PHA 的可再生基质或共基质, 以及可以提高 PHA 性能与价值的新型原料或单体, 有助于拓展 PHA 聚合物的应用范围。利用林产资源和可再生资源, 可以降低 PHA 的生产成本, 并开发新型的聚合物生产工艺。

生物降解聚合物的商业化进程仍需不断推进, 特别是在那些需要较短使用周期的一次性应用方面。人们已经开始认识到这类绿色产品的环境友好性并渐渐接受这类新型产品较高的价格。这类生物降解塑料的市场需要不断扩大, 并且这些生物基树脂的价格也不断对传统的商业化塑料构成挑战, 同时人们对这些不稳定的生物降解塑料产品的误解也将慢慢消除。

9.6 参考文献

- [1] Aggarwal, P. 1999. Degradation of a starch-based polymer studied using thermal analysis. *Thermochimica Acta* 340–341: 195–203.
- [2] Alexander, M. 1999. *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press, New York, USA.
- [3] Akita, S., Y. Einaga, Y. Miyaki, H. Fujita. 1976. Solution properties of poly(D- β -hydroxybutyrate). 1. biosynthesis and characterization. *Macromolecules* 9: 774–780.
- [4] Amass, W., A. Amass, B. Tighe. 1998. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable po-

- lyesters, blends of biodegradable polymers, and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International* 47: 89–144.
- [5] Anderson, A.J., E.A. Dawes. 1990. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev.* 54: 450–472.
- [6] Bloembergen, S., D.A. Holden, T.L. Bluhm, G.K. Hamer, R.H. Marchessault. 1989. Isodimorphism in synthetic poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate): stereoregular copolyesters from racemic β -lactones. *Macromolecules* 22: 1663–1669.
- [7] Bluhm, T.L., G.K. Hamer, R.H. Marchessault, C.A. Fyfe, R.P. Veregin. 1986. Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Macromolecules* 19: 2871–2876.
- [8] Bond, E.B., Noda, I., Satkowski, M.M. 2004. *Nodax PHA: biotechnology at its best*. Amer. Chem. Soc. Meeting, Abstract, Anaheim, CA, USA.
- [9] Bozell, J.J., L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld. 2000. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resour., Conserv. and Recycl.* 28: 227–239.
- [10] Braunegg, G., G. Lefebvre, K.F. Genser. 1998. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. *J. Biotechnol.* 65: 127–161.
- [11] Buchanan, C.M., R.M. Gardner, R.J. Komarek, S.C. Gedin, A.W. White. 1993. In *Biodegradable Polymers and Packaging*. Kaplan, Thomas, Ching (eds). Technomic Publishing Co, Lancaster, PA, USA.
- [12] Byrom, D. 1987. Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. *Trends Biotechnol.* 5: 246–250.
- [13] Cantarella, M., L. Cantarella, A. Gallifuoco, A. Spera, F. Alfani. 2004. Effect of wood inhibitors released during steam explosion treatment of poplar wood on subsequent enzymatic hydrolysis and SSF. *Biotechnol. Prog.* 20: 200–206.
- [14] Cha, J.Y., M.A. Hanna. 2002. Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction. *Ind. Crops and Products* 16: 109–118.
- [15] Choi, J., and S.Y. Lee. 1997. Process analysis and economic evaluation for poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation. *Bioprocess Eng.* 17: 335–342.
- [16] Choi, J., S.Y. Lee. 1999. High-level production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 4363–4368.
- [17] Converti, A., P. Perego, J.M. Dominguez. 1999. Xylitol production from hardwood hemicellulose hydrolysates by *Pachysolen tannophilus*, *Debaryomyces hansenii*, and *Candida guilliermondii*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 82: 141–151.
- [18] Converti, A., J.M. Dominguez, P. Perego, S.S. Silva, M. Zilli. 2000. Wood hydrolysis and hydrolysate detoxification for subsequent xylitol production. *Chem. Eng. Technol.* 23: 1013–1020.
- [19] Coughlan, M.P., G.P. Hazelwood. 1993. *Hemicellulose and hemicellulases*. Portland Press, London, UK.
- [20] Doi, Y. 1990. *Microbial polyesters*. VCH Publishers Inc., Yokohama, Japan.
- [21] Doi, Y., Y. Kanesawa, M. Kunioka. 1990. Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules* 23: 26–31.
- [22] Dominguez, J.M., C.S. Gong, G.T. Tsao. 1996. Pretreatment of sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for xylitol production by yeast. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 57/58: 49–56.
- [23] Edgar, K.J., C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindall. 2001. Advances in cellulose ester performance and application. *Prog. Polym.*

- Sci.* 26: 1605–1688.
- [24] Fitzpatrick, S. 2004. *Personal communication* regarding potential levulinic acid production costs based on Biofine technology. Biofine Corporation, South Glens Falls, NY, USA.
- [25] Galbe, M., G. Zacchi. 2002. A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59: 618–628.
- [26] Gerngross, T.U. 2000. *How green are green plastics*. Amer. Chem. Soc. Meeting, Abstract, New Orleans, LA, USA.
- [27] Gong, C.S., C.S. Chen, L.F. Chen. 1993. Pretreatment of sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate for ethanol production by yeast. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 39–40, 83–88.
- [28] Gross, R.A., C. DeMello, R.W. Lenz, H. Brandl, R.C. Fuller. 1989. Biosynthesis and characterization of poly(β -hydroxyalkanoates) produced by *Pseudomonas oleovorans*. *Macromolecules* 22: 1106–1115.
- [29] Gross, R.A., B. Kalra. 2002. Biodegradable polymers for the environment. *Science* 297: 803–807.
- [30] Heitz, M., E. Capek-Menard, P.G. Koeberle, J. Gagne, E. Chornet. 1991. Fractionation of *Populus tremuloides* at the pilot plant scale: optimization of steam pretreatment conditions using Stake II technology. *Bioresour. Technol.* 35: 23–32.
- [31] Holmes, P.A. 1985. Applications of PHB – a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Phys. Technol.* 16: 32–36.
- [32] Holmes, P.A. 1988. Biologically produced PHA polymers and copolymers, pp. 1–65. In D.C. Bassett (ed.), *Developments in Crystalline Polymers*, vol. 2. Elsevier, London, UK.
- [33] Imam, S. H., S. H. Gordon, R. L. Shogren, T.R. Tosteson, N.S. Govind, R.V. Greene. 1999. Degradation of starch-poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) bioplastic in tropical coastal waters. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 431–437.
- [34] Ishigaki, T., T. Kawagoshi, M. Ike, M. Fujita. 2000. Abundance of polymer degrading microorganisms in sea-based solid waste landfill site. *J. Basic Microbiol.* 90: 400–405.
- [35] Ishigaki, T., W. Sugano, A. Nakanishi, M. Tateda, M. Ike, M. Fujita. 2004. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. *Chemosphere* 54: 225–233.
- [36] Jang, J.H., P.L. Rogers. 1996. Effect of levulinic acid on cell growth and poly- β -hydroxyalkanoate production by *Alcaligenes sp.* SH-69. *Biotechnol. Lett.* 18: 219–224.
- [37] Jeffries, T.W. 1983. Utilization of xylose by bacteria, yeast, and fungi. pp. 1–32. In A. Fiechler (ed.) *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, vol. 27, Pentoses and Lignin.
- [38] Jones, J.L., K.T. Semrau. 1984. Wood hydrolysis for ethanol production-previous experience and the economics of selected processes. *Biomass* 5: 109–135.
- [39] Jonsson, L.J., E. Palmqvist, N.O. Nilvebrant, B. Hahn-Hagerdal. 1998. Detoxification of wood hydrolysates with laccase and peroxidase from the white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49: 691–697.
- [40] Keenan, T.M., A.J. Stipanovic, S.W. Tanenbaum, J.P. Nakas. 2004. Production and characterization of poly- β -hydroxyalkanoate copolymers from *Burkholderia cepacia* utilizing xylose and levulinic acid. *Biotechnol. Prog.* 20: 1697–1704.
- [41] Keenan, T.M., S.W. Tanenbaum, J.P. Nakas. 2005. Microbial formation of polyhydroxyalkanoates from forestry-based substrates. ACS Symposium Series, American Chemical Society, in press.
- [42] Kim, B.S., S.C. Lee, S.Y. Lee, H.N. Chang, Y.K. Chang, S.I. Woo. 1994. Production of poly(3-hydroxybutyric-co-3-hydroxyvaleric acid) by fed-batch culture of *Alcaligenes eutrophus* with substrate control using on-line glucose analyzer. *Enzyme Microb. Technol.* 16: 556–561.

- [43] Kim, M.N., A.R. Lee, J.S. Yoon, I.J. Chin. 2000. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green, and Mater-Bi[®] by fungi isolated from soils. *Europ. Polym. J.* 36: 1677–1685.
- [44] Kulesa, G. 1999. Clean fractionation-inexpensive cellulose for plastics production. http://www.oit.doe.gov/chemicals/factsheets/ch_cellulose.pdf
- [45] Larsson, S., A. Reimann, N. Nilvebrant, L. Jonsson. 1999. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolyzates of spruce. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 77/79: 91–103.
- [46] Lee, S.Y. 1996. Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria. *Trends Biotechnol.* 14: 431–438.
- [47] Luzier, W.D. 1992. Materials derived from biomass/biodegradable materials. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 89: 839–842.
- [48] Lynd, L.R. 1989. Production of ethanol from lignocellulosic materials using thermophilic bacteria: critical evaluation of potential and review. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 38: 1–52.
- [49] Madison, L., G.W. Huisman. 1999. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic. *Microbiol. Molec. Biol. Rev.* 63: 21–53.
- [50] Mohanty, A.K., M. Misra, G. Hinrichsen. 2000. Biofibres, biodegradable polymers, and biocomposites: an overview. *Macromol. Mater. Eng.* 276: 1–24.
- [51] Mussatto, S.I., I.C. Roberto. 2004a. Optimal experimental condition for hemicellulosic hydrolysate treatment with activated charcoal for xylitol production. *Biotechnol. Prog.* 20: 134–139.
- [52] Mussatto, S.I., I.C. Roberto. 2004b. Alternatives for detoxification of dilute-acid lignocellulosic hydrolysates for use in fermentative processes: a review. *Bioresource Technol.* 93: 1–10.
- [53] Nakas, J.P., S.W. Tanenbaum, T.M. Keenan. 2004. Bioconversion of xylan and levulinic acid to biodegradable thermoplastics. Patent Pending. U.S. Patent and Trademark Office, USA.
- [54] Narasimhan, K., P.R. Green. 2004. *Nodax low cost delivery plans*. Amer. Chem. Soc. Meeting, Abstract Anaheim, CA, USA.
- [55] Narayan, R., C.A. Pettigrew. 1999. *ASTM Standards: help and a new industry*. ASTM J.S.N. Feb. 1999: 1–7.
- [56] Ramsay, J., M. Hassan, B. Ramsay. 1995. Hemicellulose as a potential substrate for production of poly (β -hydroxyalkanoates). *Can. J. Microbiol.* 41: 262–266.
- [57] Reddy, C.S.K., R. Ghai, Rashmi, V.C. Kalia. 2003. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresour. Technol.* 87: 137–146.
- [58] Reilly, P.J. 1981. Xylanases: structure and function. pp. 111–129. In *Trends in the biology of fermentation for fuels and chemicals*. A. Hollaender (ed.), Plenum Press, New York, USA.
- [59] Ribeiro, M.H.L., P.A.S. Lourenco, J.P. Monteiro, S. Ferreira-Dias. 2001. Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetable oil in hexane to activated earths and carbons. *Eur. Food Res. Technol.* 213: 132–138.
- [60] Seneker, S.D., J.E. Glass. 1996. Adv. Chem. Ser. 248: 125, In *A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers, and recent advances in biodegradation studies*.
- [61] Shang, L., S.C. Yim, H.G. Park, H.N. Chang. 2004. Sequential feeding of glucose and valerate in a fed-batch culture of *Ralstonia eutropha* for production of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) with high 3-hydroxyvalerate fraction. *Biotechnol. Prog.* 20: 140–144.

- [62] Simon, J., H.P. Muller, R. Koch, V. Muller. 1998. Thermoplastic and biodegradable polymers of cellulose. *Polym. Degrad. Stabil.* 59: 107–115.
- [63] Steinbuchel, A., B. Fuchtenbusch. 1998. Bacterial and other biological systems for polyester production. *Trends Biotechnol.* 16: 419–427.
- [64] Stevens, E.S. 2002. *Green Plastics: an Introduction to the New Field of Biodegradable Plastics*. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, USA.
- [65] Strickland, R.J., M.J. Beck. 1984. Effective pretreatments and neutralization methods for ethanol production from acid-catalyzed hardwood hydrolyzates using *Pachysolen tannophilus*. 6th International Symposium on Alcohol Fuels Technology, Ottawa, Canada.
- [66] Sudesh, K., H. Abe, Y. Doi. 2000. Synthesis, structure, and properties of polyhydroxyalkanoates: Biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.* 25: 1503–1504.
- [67] Sun, Y., J. Cheng. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technol.* 83: 1–11.
- [68] Timell, T.E. 1962. Enzymatic hydrolysis of a 4-O-methylglucuronoxylan from the wood of white birch. *Svensk Papperstidning* 65: 435–447.
- [69] Tsuge, T. 2002. Metabolic improvements and use of inexpensive carbon sources in microbial production of polyhydroxyalkanoates. *J. Biosci. and Bioengin.* 94: 579–584.
- [70] Vlasenko, E.Y., H. Ding, J.M. Labavitch, S.P. Shoemaker. 1997. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw. *Bioresour. Technol.* 57: 109–119.
- [71] Wu, S.H., D.M. Wyatt, M.W. Adams. 1997. pp. 385–418. In *Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms*, 2nd edn. J.W. McGinity (ed.). Dekker, New York, USA.
- [72] Yamane, T. 1992. Cultivation engineering of microbial bioplastics production. *FEMS Microbiol. Rev.* 103: 257–264.
- [73] Young, F.K., J.R. Kastner, S.W. May. 1994. Microbial production of poly- β -hydroxybutyric acid from D-xylose and lactose by *Pseudomonas cepacia*. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 4145–4198.
- [74] Yue, C.L., R.A. Gross, S.P. McCarthy. 1996. Composting studies of poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Polym. Degrad. Stabil.* 51: 205–210.

第 10 章 聚乳酸生物降解塑料

J-F Zhang and X Sun, Kansas State University, USA

10.1 前言

石油化工合成聚合物已经在很多领域中为人们带来了诸多实惠,但是该类聚合物废弃物的堆积也同时带了环境污染问题并破坏了生态系统。而生物降解聚合物的使用将会很容易抑制这些污染的产生并降低人们对于石油资源的依赖性。聚乳酸(PLA)是一类具有生物相容性和生物降解的半结晶聚酯,已经实现了商业化生产。高分子质量的 PLA 通常由丙交酯开环聚合制备得到。其中,丙交酯是一种由乳酸通过可控聚合制备得到的环形二聚体,乳酸单体则由可再生糖原料如淀粉和纤维素通过微生物发酵制备得到(Berl 和 Scharngal, 1988; Nijenhuis 等, 1992; www.cdpoly.com)。

PLA 具有与石油基聚酯类似的力学性能。特别是, PLA 具有很高的弹性模量、刚性、热塑性、生物相容性、可形变性和可注塑性。与水溶性和水溶胀性聚合物相比, PLA 由于其较低的降解速率也被归为水敏感性聚合物(Gajria 等, 1996)。PLA 的热性能和力学性能都要优于其他生物降解脂肪聚酯,如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酯(PCL)等(Kulkarni 等, 1971)。基于这些特征, PLA 聚合物已被成功用做外科植入材料和药物载体。如图 10.1 所示(Palade 等, 2001),

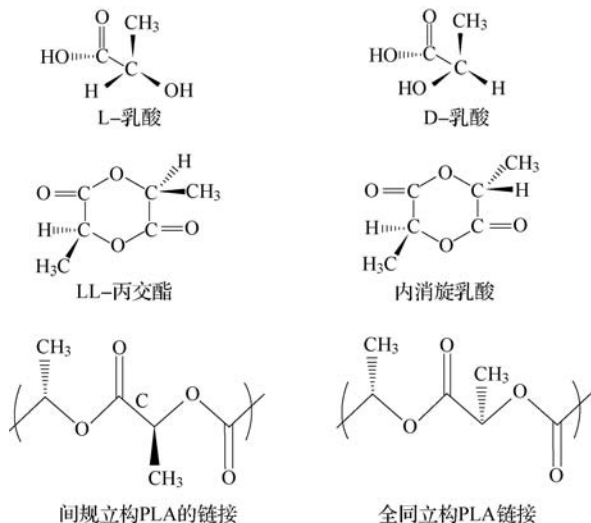


图 10.1 聚乳酸及其组成单体的化学结构 (Palade 等, 2001)

由于乳酸单体自身的手性特征,使得 PLA 聚合物具有非常复杂的立体化学结构。乳酸单体单元中立体异构 L/D 的比例将会影响到 PLA 的性能(Tsuiji 和 Ikata, 1992),由于乳酸单体具有两种立体异构形式,因而就使得 PLA 可能以三种形式存在。左旋 PLA 和右旋 PLA 均为半结晶性聚合物并具有优异的物理性能和化学性能。聚 D, L-乳酸或内消旋 PLA 是由等摩尔量 D-乳酸和 L-乳酸制备得到的聚合物,该聚合物为无

定形态且具有非常差的力学性能。D-乳酸和 L-乳酸单元在 PLLA 和 PDLA 中的序列分布对聚合物的热性能和力学性能具有很大的影响。通常，随着聚合物立构规整度的增加，聚合物的结晶度将降低，相应地，其熔融温度也随着降低（Urayama 等，2001，2002）。因此，控制 L-乳酸和 D-乳酸单体单元的比例可以在很大程度上控制 PLA 聚合物的分子结构特征。

10.2 聚乳酸的性能

10.2.1 聚乳酸的流变性能

PLA 特殊的流变性能使其非常适宜于进行工艺加工并制备成商业化产品，表 10.1 列出了 PLA 的一些流变性能数据（Dorgan 等，1999）。根据粘流活化能或位移因子可以消除温度对流变性能的影响，根据粘度关系式 $\eta_0 = K(M_w)^\alpha$ 中 K 和 α 参数值可以消除分子质量对流变性能的影响（Fox 和 Loshaek，1995），因此通过测定任意温度下、任意大小分子质量样品的流变性能，就可以得到任意 PLA 样品的粘流特性。一旦确立了温度和分子质量之间的关系，就可以利用这种关系进行模型设计例如螺杆挤出和流动模拟等。

表 10.1 聚乳酸（PLA）的熔融流变性能（Dorgan 等，1999）

流 变 性 能	测 量 数 值
每个链接单元的摩尔质量 $M_1/(g/mol)$	24.02
$\rho/(g/cm^3)$	1.1117
GN^0/MPa	1.0
$M_e/(kg/mol)$ ($M_e = \rho RT/GN^0$)	$4.21 = 175M_1$
$M_e Me/(kg/mol)$ [$M_e = (\rho^* / \rho)$]	$9.60 = 400M_1$
特征比例	$6.7 \pm 7\%$
$M_{Kuhn}/(g/mol)$	$237 = 9.85M_1$

图 10.2 给出了旋光单体单元以各种比例组成的聚合物的相对分子质量与零切粘度的关系图（Dorgan，Curtsey）。可以发现，聚合物的熔融粘度变化趋势并不随着组成的变化而变化。动态流变和静态流变测试结果表明，在 PLA 熔体中聚合物链达到相互缠结时的聚合物相对分子质量为 10×10^3 ，该值刚好对应于 θ 条件下聚合物链的尺寸与无规行走链尺寸的特征比例 $C_\infty = 12$ ，表明 PLA 聚合物链具有一定的刚性。对于无定形 PLA 聚合物，由于其具有较高的 C_∞ 值，因而该类聚合物呈现脆性并且在变形过程中常会形成银纹（Gripma 等，1994）。PLA 聚合物的链结构往往会影响到其流变性能，线形结构的 PLA 聚合物在很大范围的剪切速率和频率下，仍然符合 Cox-Merz 规律（Dealy 和 Wissbrun，1990）。但对于接枝结构的聚合物，随着接枝成分含量的增加，聚合物的零切粘度和弹性（由可恢复剪切柔量测算得到）也随之增加。对于线形 PLA 聚合物，其可恢复剪切柔量值不随温度的变化而变化；但对于支化的

PLA 聚合物，可恢复剪切柔量值则要受到温度的影响（Lehermeier 和 Dorgan，2001）。

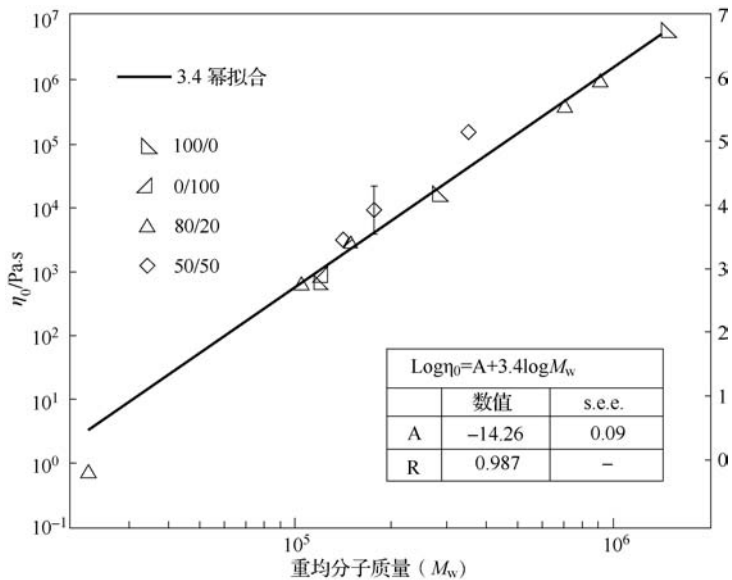


图 10.2 各种光学组成聚乳酸（PLA）的重均分子质量与零切粘度的关系图及拟合得到的关系式
(注：各种数字标记的符号分别对应于 L/% D)

PLA 聚合物链的支化程度和相对分子质量分布都会对其熔体的流变性能产生重要的影响（Wang 等，1997）。例如，对于重均分子质量 $M_w = 1000000$ 的 PLA，温度每升高 10°C ，其粘度就要降低约 $2/3$ （Lehermeier 和 Dorgan，2001），该 PLA 熔体符合 Arrhenius 流体行为。如表 10.2 所示，随着相对分子质量的增加，PLA 聚合物的水平活化能也随之增加，最大可达 85kJ/mol ；而垂直活化能则变化很小，其值几乎接近于零。因此，只需要通过水平活化能或水平位移因子就可以描述 PLA 熔体对温度的依赖性（Cooper White 和 Mackay，1999）。通过对这些参数之间依赖性关系的量化，就可以简化对各种相对分子质量的聚合物在不同温度下流变性能的测量。

表 10.2 聚乳酸（PLA）熔融流体的活化能

聚 合 物	1206 ^①	1210 ^①	1214 ^①
水平活化能 $E_H/[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	76.0	79.0	85.0
垂直活化能 $E_v/[\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	4.0	4.0	4.0

①为聚 L 乳酸 (PLLA) 的商品名称,勃林格殷格翰公司,殷格翰,德国。

图 10.3 给出了在 200°C 下 PLLA 的相对分子质量大小对零切粘度和弹性系数的影响。相对分子质量与零切粘度之间的关系指数稍大于文献中报道的数值 3.4；PLLA 熔体的弹性系数（8.0）对温度的依赖性要高于单分散性聚苯乙烯熔体（Cooper White 和 Mackay，1999）。根据时温叠加原理，在较宽的折算频率范围内（约为 $1 \times$

$10^{-3} \sim 1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) 研究了 PLA 的动态粘弹性行为与相对分子质量之间的关系。结果表明, PLA 熔体具有一个缠结临界相对分子质量 (M_e), 其值约为 16000, 在 25℃ 时的缠结密度为 0.16 mmol/cm^3 。

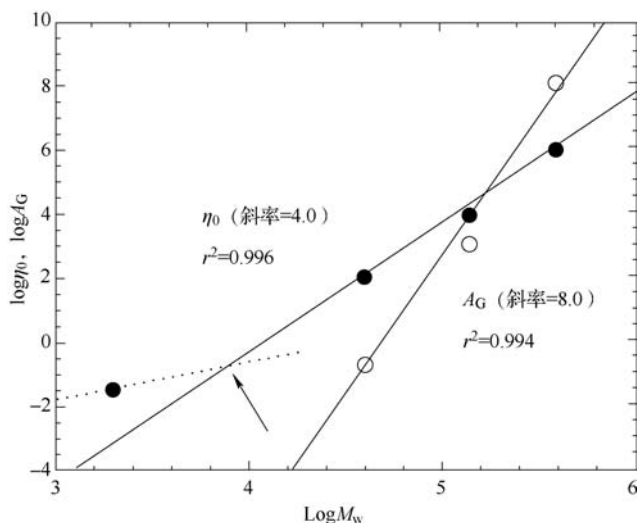


图 10.3 在 200℃ 时 PLLA 的相对分子质量大小与零切粘度和弹性系数的关系图

对于由 98:2 的 L/D 异构单体制备得到的 PLA 聚合物, 其缠结相对分子质量约为 9000, 而支化缠结的相对分子质量约为 35000。通常, 聚合物链的结构对其活化能的影响非常小。所以, 可以认为流体活化能受到了小区域内聚合物链段的运动影响, 而非较大区域内的扩散运动 (Dorgan 等, 1999)。与传统非生物降解聚合物 (如聚苯乙烯) 相比, 只有高分子质量的 PLA 聚合物方可以在特定的温度下呈现粘弹性行为。这种偏离可以解释为是由于线团的过量扩张和其他三元链缠结结构所产生的位阻效应所致。低相对分子质量的 PLA 聚合物 (约 40000) 在膜挤出工艺的剪切速率下呈现 Newtonian 行为 (Cooper White 和 Mackay, 1999)。

10.2.2 聚乳酸的热性能

PLA 为半结晶性聚合物, 聚合物 PLA 的热历史将会影响到其物理性能, 也可以调控聚合物的晶区与非晶区的比例。此外, 各种物理老化过程也会影响到聚合物的玻璃化无定形相 (Gelli 和 Scandola, 1992)。由热处理诱导后的 PLA 聚合物的结晶能力很大程度上依赖于聚合物的相对分子质量, 通过 DMTA 和 DSC 可以清晰地观察到聚合物材料的结晶过程 (Migliaresi 等, 1990, 1991)。文献中已经对 PLA 的结晶行为进行了详细阐述 (Nijenhuis 等, 1991; Kalb 和 Pennings, 1998; Cohn 等, 1987; Migliaresi 等, 1991), 包括聚合物的结晶动力学 (Kolstad, 1996; Urbanovici 等, 1996)、等温熔融机理 (Kishore 等, 1984) 以及过冷环境和 PLA 的相对分子质量对

结晶形态和晶体生长的影响等（Vasanthakumari 和 Pennings, 1983）。PLA 的平衡熔融温度和玻璃化转变温度分别为 215℃ 和 55℃。在 114℃ 以下，聚合物由于具有较高的晶核密度，所以很难测量到球晶半结晶的生长速率。利用 Avrami 动力学模型也可以合理地解释 PLA 的等温熔融结晶现象（Urbanovici 等, 1996）。在较高的温度下，利用自诱导产生晶核的方法可以解决晶体生长测量中存在的困难。通常，聚合物的结晶速率在初始阶段先增加，在达到最大值之后，结晶速率就随着温度的增加而降低。此外，聚合物晶体的生长速率还随着相对分子质量的降低而增加。

在过冷条件下，聚合物可以形成规则的球晶结构。随着过冷程度的减弱，球晶结构逐渐变为不规则的、粗糙的结构（Vasanthakumari 和 Pennings, 1983）。随着等温退火时间的增加，PLA 聚合物的熔点和熔融热也有所增加（表 10.3），这一现象表明聚合物中的短链和长链分别充分形成了无定形区和结晶区，进而导致了片晶结构的厚度增加和晶体的结构趋于完整。在退火过程中，聚合物的熔融和晶片厚度的增加同时发生，表观熔融活化能为 828kJ/mol（Kishore 等, 1984）。Yasuniwa 等（2004）通过 DSC 研究了各种冷却速率下 PLA（ $M_w = 3 \times 10^5$ ）由 210℃ 熔体开始所发生的熔融和结晶行为。结果表明，随着冷却速率的增加，由 DSC 曲线得到的聚合物结晶温度峰值和结晶放热量呈线性降低。将聚合物通过低冷却速率降温后再进行较高速率的升温，分别在 DSC 曲线的高温区和低温区可以观察到放热峰。随着升温速率的增加低温峰值增加，而高温峰值逐渐降低；随着升温速率对数值的增加，高温区和低温区熔融峰值温度呈线性降低（图 10.4）。随着冷却速率的增加，低温峰值降低而高温峰值增加；而高温和低温区熔融峰值温度随着冷却速率对数值的增加呈线性降低。

表 10.3 在 80℃（Gupta 和 Deshmukh, 1982b）和 145℃（Kishore 等, 1984）
下经等温处理的聚乳酸（PLA）样品的熔融数据

时间/h	熔点/℃ ^①	熔融峰值温度/℃ ^②	$\Delta H_f/(J/g)$
0	148	185.0	63.1
0.5	124		
1	118	186.5	70.3
1.5	121		
2	123		
2.5	125		
5		190.5	81.3
8		192.5	89.97

① 摘自 Gupta 和 Deshmukh, 1982b。
② 摘自 Kishore 等, 1984，样品 PLA 在 145℃ 下结晶 1h 后再在 175℃ 下分别保持不同的时间。

PLA 的熔融温度很大程度上受到等温处理条件的影响（表 10.3），在刚开始的 1h 内，PLA 的熔点有所降低，表明在加热过程中伴随着聚合物热降解的发生，起始阶段熔点的降低是多重因素的影响所致。在 1h 之后，PLA 的熔点随着加热时间的延长而增加，熔点的增加可能是由于聚合物链上酯键数目的降低引起聚合物刚性的增加所致，也有可能是由于 PLA 聚合物结晶度的增加所致（Gupta 和 Deshmukh,

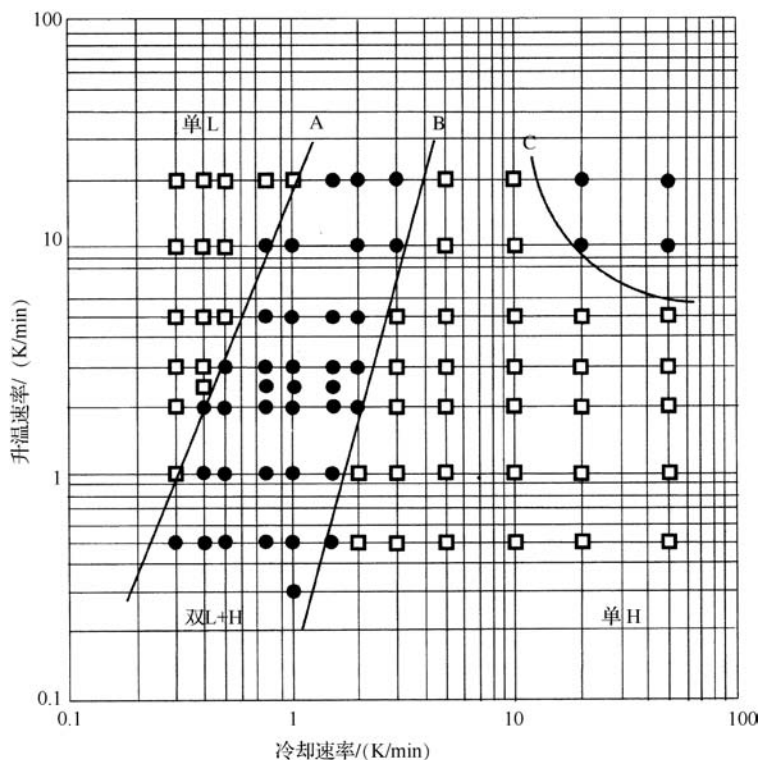


图 10.4 含有双熔融峰的 CRHR 图 (He 等, 2001)

● 双熔融峰 □ 单熔融峰

1982b)。当高于 190℃，或者温度较低时，伴随着聚合物的热水解、解聚和环化齐聚物、分子间或分子内的酯交换反应等链裂解反应的发生，也将引起聚合物相对分子质量的大幅降低 (Jamshidi 等, 1988; Kopinke 等, 1996)。

因此，为了避免 PLA 聚合物在加工和退火过程中发生热裂解，首先需找到最佳的工艺条件。同时，PLA 聚合物在加工（如熔纺成型）过程中由于热裂解而发生降解。PLA 的热降解动力学符合 Avrami-Erofeev 方程并可以通过 TG 测定：

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/\eta} = kt \quad (10.1)$$

式中， α 为质量损失分数； η 为指数； k 为比值常数。通过该方程可以判断，PLA 的分解主要是由于固体中分解位点的增长和成核化作用所致。在空气中，PLA 主要发生热氧化降解，乳酸是降解产品 (Gupta 和 Deshmukh, 1982b)。在等温条件下，PLA 的降解符合一级方程，其热氧化活化能范围为 105 ~ 126 kJ/mol (Gupta 和 Deshmukh, 1982a)。PDLLA 和 PLLA 的热降解活化能分别为 119 kJ/mol 和 79 ~ 103 kJ/mol (Bahanalbandi 等, 1999; McNeil 和 Leiper, 1985)。表 10.4 列出了 PLA 典型的热性能和物理性能数据 (Lu 和 Mikos, 1999)。

表 10.4 聚乳酸典型的热性能和物理性能

性 能	单 位	条 件	数 值
结晶度 X_c	%	聚 D 乳酸	半结晶
		聚 L 乳酸	0 ~ 37
		聚 D,L 乳酸	无定形
密度 ρ	g/cm ³	聚(L-共聚-DL)乳酸 [P(L-co-DL)LA]	1.248
		无定形	1.290
		单晶	146
熔融热 ΔH_f	kJ/mol	完全结晶的聚 L 乳酸 (PLLA)	146
		挤出成型的聚 L 乳酸 (PLLA) 纤维	2.5
		热拉成型的聚 L 乳酸 (PLLA) 纤维	6.4
比热容 C_p	J/(g · K)	$M_v = 5300$ 的聚 L 乳酸 (PLLA)	0.60
		$M_v = (0.2 \sim 6.91) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸 (PLLA)	0.54
玻璃化转变温度 T_g	K	各种相对分子质量的聚 L 乳酸 (PLLA)	326 ~ 337
		各种相对分子质量的聚 D,L 乳酸 (PD, LLA)	323 ~ 330
熔融温度 T_m	K	注塑成型的聚 D 乳酸 (PDLA), $M_v = 21000$	444.4
		各种相对分子质量的聚 L 乳酸 (PLLA)	418 ~ 459
分解温度 T_d	K	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸 (PLLA)	508 ~ 528
		$M_w = (0.21 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸 (PD, LLA)	528

端基基团在聚合物降解过程中具有重要的影响，它可以促进聚合物在热降解过程中形成低相对分子质量的环状单体或齐聚物（Jamshidi 等，1988；Bahanalbandi 等，1999；Lee 等，2001）。尽管通过对聚合物端羟基的乙酰化和脱除聚合物中的其他成分可以提高 PLA 的热稳定性（Iamshidi 等，1988），一些减活催化剂等助剂的加入也可以成功提高 PLA 熔体的稳定性（Tsuji 和 Fukui，2003）。此外，通过添加聚合物彼此的异构体结构也可以提高其热稳定性。L/D 聚合物膜的 ΔE_{td} 值为 205 ~ 297 kJ/mol，该值要比 L 或 D 聚合物膜的 ΔE_{td} 值高 82 ~ 110 kJ/mol。

聚合物的结晶特征和二次熔融行为可以分别认为是由于聚合物较低的结晶速率和重结晶过程所致。在 M_v 为 $6.5 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ 的 PDLA 的存在下，PLA 可以由熔体进行结晶并形成球晶结构。无论 PDLA 的相对分子质量是多少，其都可以与 PLLA 互溶。随着相对分子质量的增加，聚合物缠结程度也增加，进而导致晶体的生长速率、PLLA 球晶的规整性和 PLLA 结晶度降低（Tsuji 和 Ikada，1996b）。为了抑制结晶过程中的收缩现象，对 PLA 熔体进行部分空间的限制，PLA 的玻璃化转变温度随着结晶度或结晶温度的增加而降低。而未受限制 PLA 的玻璃化转变温度则随着结晶度或结晶温度的增加而增加。这是由于逐渐增加的晶体区域具有比无定形区域更高的密度，进而使得无定形区域的密度有所降低且使无定形区域产生较大的净体积（Fitz 等，2002）。

10.2.3 聚乳酸的力学性能

PLA 的力学性能很大程度上依赖于 L/D 的比例、相对分子质量、结晶度、晶体取

向和制备方法等。表 10.5 列出了由各种制备方法得到的 PLA 聚合物的热性能和力学性能（Grijpma 等，1994）。PLA 用做塑料最明显的缺陷就在于其在负载作用下具有较低的韧性。PLA 聚合物硬且脆，在高于其玻璃化转变温度时易于发生形变，因此就需要提高 PLA 的热性能和力学性能，使其便于进行工程加工和其他应用（Urayama 等，2003）。

表 10.5 在不同的催化体系和压塑材料(C. M.)体系中，单体在 110℃ 的熔融条件下聚合得到的聚乳酸聚合物的热性能和力学性能

L/D 乳酸的比例	催化剂或压塑材料	σ /MPa	ε (%)	冲击强度/(kJ/m ²)	熔融温度/℃	ΔH /(J/g)
100/0	辛酸亚锡	59.5	12.2	13.5	192.1	76.0
100/0	乙酰丙酮基锡	34.5	3.3	2.7	198.0	95.5
100/0	二甲基海因基锌	25.3	3.0	2.4	201.3	100.7
85/15	辛酸亚锡	62.3	7.5	4.0	—	0
100/0	压塑材料	72.3	8.1	13.1	184.4	47.9
100/0	淬火后的压塑材料	67.8	18.1	6.4	193.0	12.7
85/15	压塑材料	64.5	7.6	4.3	—	0

一种途径就是通过在聚合过程使用特定的催化剂控制 PLA 中 L/D 的比例，进而提高其热性能和力学性能。低缠结度和低交联度的 PLA 聚合物可以在低于其熔点温度下进行本体聚合得到，这些聚合物在长度方向上的拉伸强度可达到 805MPa。缠结需要达到的相对分子质量是决定 PLA 聚合物力学性能的一个重要参数。在熔融状态下，该特征链长度可通过 PLA 链的本征粘度测定得到。要获得特定的强度，PLA 聚合物应当具有多倍于缠结的相对分子质量。高拉伸强度通常通过制备高分子质量的 PLA 得到（Grijpma 等，1994）。

在熔融加工过程中将取向的 PLA 聚合物链进行各种比例的拉伸，也可以提高材料的力学性能。无定形的非晶取向 PLA 网状结构的拉伸强度约为 460MPa（Grijpma 等，2002）。PLA 的强度也与产品的形状密切相关，将固体状态的聚合物材料通过矩形头挤出可以将其韧性强度和韧性模量分别提高到 202MPa 和 9.7GPa（Lim 等，2003）。自增强（Tormala 等，1990）和热增强（Eling 等，1982；Leenslag 等，1987；Fambri 等，1997）也可以用于提高 PLA 聚合物的力学性能。这些方法可以使聚合物沿分子链排列成高度取向的结构，同时也伴随着球晶向纤维晶的转变过程。表 10.6 列出了 PLA 典型的力学性能（Lu 等，1999）。

表 10.6 聚乳酸（PLA）典型的力学性能

性 能	单 位	条 件	数 值
拉伸强度	MPa	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸薄膜或片材（PLLA）	28 ~ 50
		聚 L 乳酸（PLLA）熔纺纤维	高达 870
		$M_w = (1.07 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸薄膜或片材	29 ~ 35
弹性模量	MPa	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸薄膜或片材（PLLA）	1200 ~ 3000
		聚 L 乳酸（PLLA）熔纺纤维	高达 9200
		$M_w = (1.07 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸薄膜或片材	1900 ~ 2400

(续)

性 能	单 位	条 件	数 值
弯曲储能模量	MPa	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸薄膜或片材 (PLLA)	1400 ~ 3250
		$M_w = (1.07 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸薄膜或片材	1950 ~ 2350
屈服伸长率	%	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸薄膜或片材 (PLLA)	3.7 ~ 1.8
		$M_w = (1.07 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸薄膜或片材	4.0 ~ 2.5
断裂伸长率	%	$M_w = (0.5 \sim 3) \times 10^5$ 的聚 L 乳酸薄膜或片材 (PLLA)	6.2 ~ 2.0
		聚 L 乳酸 (PLLA) 的甲苯溶纺纤维	12 ~ 26
		$M_w = 1.8 \times 10^5$ 的聚 L 乳酸 (PLLA) 熔纺纤维	25
		$M_w = (1.07 \sim 5.5) \times 10^5$ 的聚 D,L 乳酸薄膜或片材	6.0 ~ 5.0
剪切强度	MPa	聚 L 乳酸 (PLLA) 纺丝	54.5
剪切模量	MPa	聚 L 乳酸 (PLLA) 熔纺单丝	1210 ~ 1430
弯曲强度	MPa	聚 L 乳酸 (PLLA) 纺丝	132
弯曲模量	MPa	聚 L 乳酸 (PLLA) 纺丝	2800

PLA 的力学性能通常要优于聚 D/L-交酯，且 PLA 的性能可以通过结晶得到很大程度的改善。由熔体缓慢结晶的 PLA 具有很高的冲击强度，表明微晶区域的存在对样品的韧性具有非常大的正面影响。经热退火处理的样品具有较高的拉伸强度、韧性模量、悬臂冲击强度和耐热性。对于 PDLLA 和无定形 PLA，在相对分子质量 $M_w = 3.5 \times 10^4$ 处出现了韧性强度的平台区；而对于结晶性的 PLA，其平台区出现在更高的相对分子质量处 $M_w = 5.5 \times 10^4$ 。对于温度影响因素的研究结果表明，在 56℃ 处只有结晶性的 PLA 仍具有较好的力学性能（Perego 等，1996）。

10.3 基于聚乳酸的混合物

10.3.1 聚乳酸与其他聚合物的混溶性

PLA 要在商业化塑料领域中得到广泛应用就需要大幅降低该聚合物的价格，并具备可靠且可控的加工工艺（Rafler 等，2001），PLA 与其他聚合物或填料的共混是一种比较常用的方法。据报道，PLA 可以与其他立构聚合物如聚 D/L-乳酸互溶，且随着共混比例的变化共混物具有不同的性能（Tsuji 等，1996b；Perego 等，1996）。PLA 还可以与其他各种聚合物形成互溶共混物，如聚乙二醇（PEG）、聚醋酸乙烯、聚环氧乙烷、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）和聚醋酸乙烯酯-co-乙烯醇共聚物（PVAc-co-VA）（Nijenhuis 等，1996）。高于 40% PBS 含量的 PLA 共混体系中存在很明显的结晶诱导相分离区域（Park 和 Im，2002）。PLA/(PVAc-co-VA) 共混体系可以在整个组成范围内以任意的比例混溶，但对于含 10% 水解的 PVAc-co-VA 共聚物体系存在相分离区域和两个玻璃化转变温度。随着共聚物中 PVAc-co-VA 含量的增大，通过 DSC 测定表明该共混体系的熔融热有所降低，熔融温度峰值向低温方向移动。含 10% 水解 PVAc-co-VA 的共混体系具有较低的相互作用参数，而随着水解程度的增加体系的

相互作用参数也不断增加 (Park 和 Im, 2003)。对于 PLA/PEG 的共混体系, 在 PLA 的无定形基质中分散着两个半互溶的微晶相。对于极端的成分组成体系, 只有主要成分可以进行结晶。非晶基质主要由次要组分和无定形的主要组分组成。当 PLA 的分数低于 0.5 时, PLA 与 PEG 彼此可以互溶 (Tsuji 等, 2001a)。由于 PEG 长链具有较强的结晶性能, 所以 PEG 的相对分子质量也将影响共混体系的形态。

结晶现象通常认为是微相分离的主要驱动力 (Younes 等, 1998)。PLA 与聚乙烯醇具有部分互溶性, 这是由于这两种聚合物的溶度参数值在实验中具有很大的差别, 而在模拟计算中却具有非常小的差别 (表 10.7) (Tsuji 等, 2001a)。由两个聚合物组分的玻璃化转变温度偏移可以判断 PLA 与聚乙烯基苯酚具有部分互溶性。对于富含 PLA 的体系, PLA 的玻璃化转变温度随着聚乙烯基苯酚含量的增加而增加; 而对于富含聚乙烯基苯酚的体系, 聚乙烯基苯酚的玻璃化转变温度随着 PLA 含量的增加而降低。随着聚乙烯基苯酚含量的增加, PLA 的表观熔融温度具有较大幅度的降低。通过 FT-IR 谱图研究表明, PLA 聚合物链上的羰基与聚乙烯基苯酚上的羟基之间存在弱的氢键作用 (Zhang 等, 1998)。在无定形状态, 与 PLA 混合之后的聚乙烯基苯酚上的氢键结合羟基向高场方向移动, 而氢键结合的 PLA 上的羰基基团向低场方向移动。随着聚乙烯基苯酚含量的增加, 混合体系中 PLA 的结晶能力有所降低; 当前者的质量分数超过 40% 时, 在等温条件下 PLA 的结晶度不再发生变化 (Zhang 等, 1998)。在 PLA 中添加第二组分 PHB 可以提高材料的韧性和冲击强度, 在所有组成范围内 PLA 与 PHB 都具有很好的互溶性。随着 PHB 含量的增加, 弹性模量、屈服应力、断裂应力降低, 而断裂伸长率则增加 (Focarete 等, 2002)。

表 10.7 聚 L-乳酸 (PLLA)、聚 (DL-交酯-co-甘醇酸) [P(DLLA-GA)]、
聚乙烯醇 (PVA) 和聚乙二醇 (PEG) 的溶度参数值

聚 合 物	$\delta/J^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$	测 试 方 法
聚 L 乳酸 (PLLA)	22.7 19.0 ~ 20.5	由 Fedors 参数计算 溶胀实验测试
聚 (D,L 乳酸-乙醇酸) [P(DLLA-GA)]	24.4 25.1	由 Fedors 参数计算 由 Hoy 参数计算
聚乙烯醇 (PVA)	21.6 25.8 ~ 29.1	模拟计算得到 实验测试得到
聚环氧乙烷 (PEO)	17.8 20.2 ± 2	模拟计算得到 反相气相色谱实验

在各种组成比例中, PLA 与 PCL 二元混合体系都呈现不互溶性 (Dell Erba 等, 2001)。当加入的 PDLLA 的含量为 10% ~ 90% 时, PDLLA 的加入并不对 PCL 的结晶度产生影响; 但当 PDLLA 的含量为 10% ~ 60% 时, 可以使 PCL 形成球晶结构, 且共混体系球晶的半径要比 PCL 均聚物的球晶半径大。当 PDLLA 的含量为 10% ~ 90% 时, 共混体系还会发生相分离。当 PDLLA 的含量低于 60% 时, PCL 的熔融温度基本不变; 当超过 60% 时, 熔融温度有所降低; 而 PDLLA 为任意含量时, PCL 的结晶度

都为常数。随着 PDLLA 含量的增加,共混体系的拉伸强度、屈服拉伸应力、弹性模量和储能模量都有所增加。当另外一种少量的组分嵌入时,PDLLA 的断裂伸长率急剧增加,而 PCL 的断裂伸长率则有很明显的降低 (Tsuji 等,1996b)。

10.3.2 聚乳酸的填料

近年来发展起来的纳米复合材料技术引起了人们极大的关注,该材料包括由聚合物和有机改性片层硅组成的体系。与原始的聚合物相比,该复合体系具有明显增强的力学性能和各种其他性能 (Ray 等,2003a, b, c)。有机改性片层硅和合成云母片 (Chang 等,2003) 通常应用于 PLA 纳米复合材料体系 (Nam 等,2003; Ray 等,2002, 2003a, b, c; Ogata 等,1997)。由于 PLA 基质与粘土离子之间存在作用力,使得这些复合材料的性能有很大的改善,例如力学性能、热稳定性、结晶行为、隔气性能和生物降解性能。Fujimoto 等 (2003) 首次报道利用纳米复合技术将 PLA 和片层硅制备成了纳米多孔材料,以二氧化碳作为发泡剂,硅酸作为空室成核剂。

碳纤维和玻璃纤维增强的 PLA 基体树脂复合材料的力学性能也得到了大大提高 (Wan 等,2001a, b),主要是由于对纤维的化学反应处理增强了 PLA 与纤维之间的界面作用力所致。纤维素材料如废纸纤维、人造丝无纺纤维和木粉纤维与 PLA 通过挤出或压塑成型工艺进行共混,当废纸纤维的质量分数达到 32% 时,PLA 的力学性能仍得以保留。与纯的 PLA 相比,人造丝无纺纤维的加入可以使 PLA 的拉伸强度得以改善。当木粉纤维的质量分数达到 15% 时,PLA 的拉伸强度保持不变。与未加入 PLA 的纸张相比,含 PLA 的纸张在标准条件下具有改善的拉伸强度,并在润湿处理之后具有明显改善的拉伸强度 (Levit 等,1996)。

增强 PLA 最简单的一个方法就是将无机或有机填料嵌入 PLA 中,例如滑石粉 (Kolstad, 1996)、其他无机材料 (Urayama 等,2003) 或淀粉 (Ke 和 Sun, 2000) 等。由于 PLA 是结晶性聚合物,纤维和复合粒子可以提高材料的热稳定性。特殊的是,由于 PLA 的结晶特征,复合材料的热变形温度可以达到其熔融温度。然而,如果 PLA 为无定形态,那么其增强效果只能局限于其玻璃化转变温度。对于离子和纤维状填料,其弹性模量分别为 3.1 ~ 3.7 GPa 和 3.7 ~ 4.5 GPa,韧性模量分别为 4.1 ~ 4.8 GPa 和 4.8 ~ 6.1 GPa。利用高比例的钛酸钾纤维与硼酸铝为填料,可以使材料的增强效果达到最佳,且随着填料体积分数的增加其力学性能也有所提高 (Urayama 等,2003)。

低相对分子质量的含羟基化合物也可以明显提高 PLA 的性能,PLA/TDP 的 FTIR 谱图结果表明:在 PLA 聚合物链和 TDP 分子之间存在着氢键作用 (He 等,2001)。通过二者的共混,使得 PLA 的热性能和动态力学性能明显得以改善,且该混合体系存在二元共晶行为。除了 TDP,PLA 与其他低相对分子质量羟基化合物 (如脂肪族或芳香族化合物) 的混合体系也得到了研究 (He 等,2001; Zhang 等,2004b)。将树枝状的超支化聚合物嵌入时,PLA 的力学性能也得到了明显改善。含 2% DHP 的共混体系的拉伸强度 (70 MPa) 较纯的 PLA (60 MPa) 有很大提高。与 PLA 相比,含

2% ~ 8% DHP 的共混体系的屈服伸长率也明显提高; DHP 的加入也使得 PLA 在玻璃化转变温度和熔融温度之间的重结晶速率得到提高。共混体系力学性能的提高归因于合适浓度的 DHP 与 PLA 之间较强的氢键作用以及由 DHP 成核剂提高的 PLA 的结晶度 (Zhang 等, 2004b)。

10.3.3 聚乳酸与淀粉的共混物

在一次性应用的产品中, PLA 与聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯形成了竞争。因此, 维持 PLA 特定的力学性能、热性能以及生物降解性能的同时, 降低 PLA 的价格是一个非常有效的办法。淀粉是源于天然原料的一种可降解碳水生物聚合物, 由直链和支链多糖组成。原始的淀粉通常以粒状形式存在, 其中的聚合物分子以氢键结合并自由排列 (Thomas 等, 1997)。淀粉可以与 PLA 进行物理共混, 并在 PLA 基质中以独立的聚集态形式存在。聚集体的尺寸很大程度上依赖于淀粉的体积分数、相对分子质量、粘度比、淀粉与 PLA 的界面能以及加工过程中的剪切历史等 (Graaf 等, 2001)。

淀粉的加入量对 PLA/淀粉复合材料的力学性能具有关键的作用。随着淀粉含量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率呈线性降低。淀粉是一种典型的固体填料 (Ke 和 Sun, 2000)。混合物的拉伸强度可以由式 (10.2) 计算得到 (Nicolais 等, 1971)。在该方程中, 假定淀粉粒子与 PLA 基质之间不存在粘接力。

$$\sigma_c = \sigma_0 (1 - 1.21 \Phi^{2/3}) \quad (10.2)$$

式中, σ_0 是基质的拉伸强度, 1.21 是 Φ 的 2/3 次方的系数, Φ 为填料在完全形成六方形或面心立方排列结构时的体积分数。随着淀粉含量的变化, 复合材料的应变降低速率要远低于由式 (10.2) 计算得到的结果, 这表明物理吸附和氢键作用使得淀粉和 PLA 形成了一定的界面粘合力 (Ke 和 Sun, 2000; Park 等, 1999)。复合材料具有两个较为明显的玻璃化转变温度, 但 PLA 的玻璃化转变温度随着体系中淀粉含量的增加而偏向于淀粉的玻璃化转变温度, 这又表明淀粉与 PLA 之间存在一定的作用力。由显微镜观察到, PLA 在淀粉基质中形成了非一致性的包合分散体, 表明在该复合体系中存在相分离行为 (Martin 等, 2001a)。

随着淀粉含量增加到 70%, 体系的弹性模量和储能模量也随之增加。例如, 含有 50% 玉米淀粉的 PLA 复合材料的弹性模量为 1.6 GPa (表 10.8, Ke 和 Sun, 2000)。淀粉酶含量高的玉米淀粉要比通常含 25% 淀粉酶的玉米淀粉具有更高的拉伸强度 (Kim 等, 1998), 小麦淀粉和玉米淀粉具有类似的化学组成和颗粒尺寸, 因而其混合体系具有类似的性能 (Ke 和 Sun, 2000)。根据前面介绍的聚乙烯/淀粉混合体系的分析结果可知, 对于非混合体系 PLA/淀粉复合材料, 无论淀粉的类型如何, 其力学性能很大程度上都将受到分散颗粒尺寸的影响。具有较小颗粒尺寸的淀粉要比具有较大颗粒尺寸的淀粉具有更好的力学性能 (Sailaja 等, 2001)。PLA 在高于其玻璃化转变温度 (50 ~ 70℃) 时具有一个橡胶平台, 该状态下的材料非常软且不再具有弹性模量。而淀粉的弹性模量往往高于 1 GPa, 所以淀粉的加入很大程度上提高了

PLA 在其玻璃化转变温度以上的刚性。

表 10.8 由淀粉与聚乳酸（PLA）在各种混合比例下得到的材料的力学性能

混合体系	拉伸强度/MPa	断裂伸长率（%）	弹性模量/GPa
0:100	61.0（1.07）	6.33（0.33）	1.204（0.132）
玉米淀粉和聚乳酸（PLA）			
20:80	42.4（2.7）	2.90（0.24）	1.613（0.054）
40:60	33.0（1.04）	2.44（0.18）	1.496（0.153）
50:50	32.4（3.4）	2.15（0.21）	1.633（0.088）
60:40	23.9（1.5）	1.52（0.09）	1.734（0.1432）
70:30	18.9（0.43）	1.10（0.09）	1.832（0.110）
80:20	13.2（2.4）	0.84（0.16）	1.739（0.059）
小麦淀粉和聚乳酸（PLA）			
20:80	44.7（3.8）	3.96（0.2）	1.327（0.152）
40:60	41.2（2.1）	2.96（0.17）	1.551（0.158）
50:50	35.9（1.8）	2.39（0.11）	1.669（0.092）
60:40	29.7（1.2）	1.94（0.08）	1.661（0.105）
70:30	22.3（1.5）	1.19（0.13）	1.954（0.192）
80:20	16.4（1.3）	1.12（0.15）	1.594（0.140）

注：括号内数值为标准偏差。

对于 55/45 比例的 PLA/淀粉混合体系，淀粉的加入对 PLA 的熔融温度没有明显的影响，但 PLA 的结晶度由纯 PLA 的 47.7% 提高到 51.8 %（Wang 等，2001）。淀粉的加入使得 PLA 在 100 ~ 120℃ 时更易产生冷结晶，特别是在淀粉浓度较低时这种现象更为明显。当淀粉含量为 2% 时，这种冷结晶和熔融现象比较突出（Zhang 等，2004b），但 PLA 的热转变温度则没有太大变化。在这种情况下，淀粉可以认为是一种成核剂（Ke 和 Sun，2003；Zhang 等，2004b）。淀粉的成核功能还受到了等温结晶过程的影响（Ke 和 Sun，2003）。通过形成非均相核，加入淀粉能够有效提高 PLA 的结晶速率，但淀粉对结晶的影响要比滑石粉弱（Zhang 等，2004b）。在恒定温度下，随着淀粉含量的增加其结晶速率降低，此外随着等温温度的升高其结晶速率也降低。PLA 的球晶尺寸和形状很大程度上受到淀粉加入量的影响，以至于随着淀粉含量的提高其球晶尺寸越来越小且形状也不规则（Ke 和 Sun，2001a；Park 等，2000）。也正是由于淀粉的成核效果产生了较快的结晶速率，使得体系适合于通过注射成型制备耐热的 PLA 产品（Drumright 等，2000）。

淀粉是一类亲水性聚合物，因而对水非常敏感，而 PLA 则是亲油性聚合物且具有很高的耐水性。当淀粉含量低于 60% 时，复合材料的吸水性能增加较慢，但当淀粉含量超过 70% 时其吸水性能迅速提高（Ke 和 Sun，2003a）。在淀粉含量较低的情况下，PLA 形成了一致的连续相并覆盖在淀粉表面。淀粉含量增加至 60% 以上时，PLA 渐渐形成不连续相，淀粉不能被 PLA 基质完全覆盖，结果导致复合材料具有较高的吸水性能。复合材料在沸水中的吸水性能要比在室温下高很多，由于淀粉在较

高温下具有很好的溶解能力,因而在沸水中会有部分游离的淀粉从混合物中渗出。

淀粉与 PLA 的复合材料很好地将二者的性能结合了起来。PLA 形成连续的粘弹性基质且具有很好的力学性能,而作为第二组分的淀粉具有很高的刚性,且具有低廉的价格并提高了整个复合体系的生物降解性能。亲油性 PLA 具有羟基和羧基端基基团,而亲水性淀粉则具有很多活性较低的羟基基团,这就使得二者具有较差的界面粘合作用且使聚合物非常脆。计算得到在 $(22 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时淀粉/PLA 复合材料的界面能和粘合力分别为 0.61 dyn/cm 和 85.8 dyn/cm (Biresaw 等, 2001)。由于淀粉与 PLA 的非互溶性,使得复合材料的拉伸强度和屈服伸长率也有所降低 (Ke 和 Sun, 2000)。Martin 等 (2001a) 观察到了在淀粉基质中存在非一致性的 PLA 分散体,该结果证明复合体系中存在相分离行为。通过对 PLA 和淀粉的界面修饰,可以提高其界面粘合力并增强材料的力学性能。通过加入第三种组分可以提高两种聚合物的相容性,而该组分具有与 PLA 和淀粉互溶的活性基团并能降低界面张力,增强两种聚合物相的相互作用力,也可以与 PLA 和淀粉发生化学反应。稳定化学键的形成可以将体系内部的应力由填料转移到基质,并因此增强混合物的强度。对 PLA 和淀粉端基基团的研究结果表明,使用的偶联剂可以为含羧基、氨基、酸酐或异氰酸酯基团的化合物。

多数聚合物的混合物是通过挤出工艺进行商业化生产的,在挤出机中较短的时间内功能基团可以通过反应形成一定浓度的接枝或嵌段聚合物。由于较高的反应活性,酸酐发生反应要比羧基基团快很多,酸酐与羟基基团反应形成酯键的反应不是一个平衡反应 (Zhang 等, 2004b)。酸酐基团可以通过共聚或接枝方法嵌入聚合物链,所产生的一定量的界面偶联剂在通常的加工温度下可以原位增容复合体系 (Johm 等, 1997; Lin 等, 1992, 2003; Vaidya 等, 1994, 1995; Yang 等, 1996)。温度、滞留时间、单体以及引发剂的浓度都是可以影响到接枝比例的重要参数。通过控制这些参数,可以在较低的降解速率下使聚合物达到需要的接枝率 (Mani 等, 1999; Mani 和 Bhattacharya, 2001)。在活性挤出工艺中,马来酸酐与引发剂的存在可以提高淀粉与 PLA 的界面粘合作用力 (Carlson 等, 1999; Zhang 等, 2004a)。在 1% 马来酸酐和 0.1% 引发剂的作用下, 55:45 比例的 PLA/淀粉混合物的拉伸强度为 52.4 GPa ,该值要远远高于原始的 55:45 比例的 PLA/淀粉混合物。图 10.5 为添加有马来酸酐的 PLA 和淀粉混合体系的反应过程 (Zhang 等, 2004b)。

二异氰酸酯如二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、甲基二异氰酸酯 (TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯和 1,6-己二异氰酸酯 (DIH) 等具有很高的反应活性且易和羟基、羧基基团发生反应。图 10.6 给出了 PLA/淀粉复合材料与 MDI 的化学反应示意图, PLA 与淀粉之间以较强的氨基甲酸酯键连接起来。其中, MDI 是 PLA/淀粉复合体系最高效的和链接最短的偶联剂 (Jun, 2000; Wang 等, 2001, 2002), 而 DIH 则是链接最长和韧性最强的偶联剂。对于 50:50 比例的 PLA/淀粉复合材料, 交联剂对其拉伸强度的作用效果按照 $\text{MDI} < \text{TDI} < \text{DIH}$ 的顺序改变。含有 0.5% MDI 的 PLA/淀粉复合材料的拉伸强度约为 66.7 MPa , 该值还要比纯 PLA 的拉伸强度高很多, 且几乎是未改性 PLA/淀粉复合材料 (55:45) 的两倍 (表 10.9) (Wang 等, 2001)。在含有 0.5%

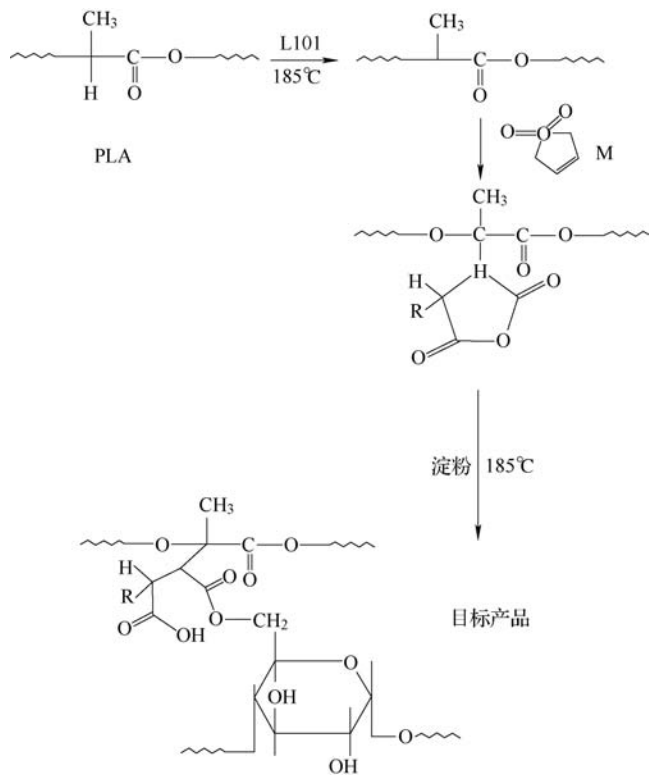


图 10.5 聚乳酸 (PLA)、淀粉、MA 和引发剂 L101 之间的化学反应 (Zhang 和 Sun, 2004b)

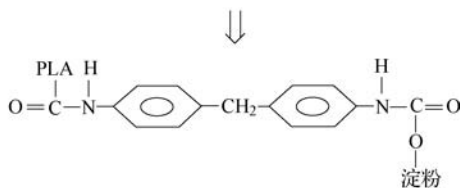
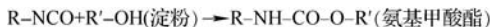


图 10.6 聚乳酸 (PLA)、淀粉和甲基二苯基二异氰酸酯 MDI 之间的化学反应

MDI 的情况下, 45% 淀粉含量的混合物具有最高的拉伸强度 (Wang 等, 2002)。即使在玻璃化转变温度以上, MDI 的加入也可以提高 PLA/淀粉复合材料的储能模量 (Vasanthakumari 等, 1983)。此外, MDI 的加入也可以提高混合物的刚性 (Wang 等, 2001)。在两步加工工艺中, 将活性试剂与其他组分一起加入, 其效果要比一步法加工工艺好很多, 由第一种方法加工得到材料的屈服伸长率通常是后者的 3~4 倍 (Jun, 2000)。

表 10.9 在不同二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 含量的情况下,粗聚乳酸 (PLA) 和质量比例为55:45 的 PLA/淀粉混合物的力学性能 (Wang, 2001)

样 品	拉伸强度 /MPa	屈服伸 长率 (%)	弹性模 量/GPa
粗聚乳酸 (PLA)	62.1bc	5.69a	1.41a
聚乳酸 (PLA) /不含二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的淀粉	36.0d	2.58c	1.73b
聚乳酸 (PLA) /含 0.25% 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的淀粉	62.3c	4.37d	1.89b
聚乳酸 (PLA) /含 0.5% 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的淀粉	66.7a	4.40b	1.94b
聚乳酸 (PLA) /含 1% 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的淀粉	64.9abc	4.77b	1.94b
聚乳酸 (PLA) /含 2% 的二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的淀粉	65.3ab	4.50b	1.92b

注: MDI 的数据为其在混合体系中的质量分数, 在同一栏中的数值并不具有显著性差异, $p < 0.05$ 。

10.4 聚乳酸生物塑料的塑化

在很多应用领域, PLA 聚合物的脆性和刚性是其最大的缺点, 在塑料工业中通常需要加入增塑剂以提高材料的可加工性、韧性和玻璃化聚合物的延展性 (Sears 等, 1982)。对于半晶聚合物 (如 PLA), 有效的增塑剂可以降低材料中无定形区的玻璃化转变温度。如果玻璃化转变温度低于室温或在室温附近, 那么材料就具有很好的韧性。同时, 增塑剂的加入还可以降低结晶相的熔点, 由此可以降低材料的加工温度, 并避免了高加工温度下热降解的发生。在球晶的压力下, 增塑剂主要分散在无定形区域中 (Mark, 1991)。任何影响 PLA 结晶度和结晶行为的因素都将影响到增塑剂与 PLA 的分散度和增容效果, 并进而影响到体系的相分离和增塑剂的聚集或迁移, 最终也将影响到复合材料的力学性能和形态 (Ljungberg 等, 2003)。

交酯单体是对于 PLA 非常有效的一种增塑剂, 但是其容易迁移到材料的表面, 进而使材料表面变得较为粗糙。经过加热或较长的贮存时间, 增塑剂消失之后, 材料的刚性渐渐增强。通过加入柠檬酸三乙酯、柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三丁酯、三醋精或马来酸二辛酯可以大幅提高 PLA 混合物的韧性, 但同时也降低了该复合材料的拉伸强度 (Labrecque 等, 1997; Ljungberg 等, 2003; Zhang 等, 2004d; Ljungberg 等, 2002, 2003; Zhang 等, 2004c)。这些增塑剂要比中等相对分子质量大小的增塑剂具有更好的增塑效果, 同时, 低相对分子质量的柠檬酸增塑剂还可以提高 PLA 的酶促降解速率。根据玻璃化转变温度的偏移和力学性能的提高可以评估体系的增塑效果 (Martin 等, 2001a), 随着增塑剂含量的增加, PLA 的玻璃化转变温度呈线性降低。在质量分数为 25% 时, PLA 与这些增塑剂都具有很好的互溶性。此时 PLA 的增速效果已经达到最佳, 当加入更多的增塑剂时, 复合材料体系出现了相分离现象。在热处理过程中, 由于材料的结晶能力增加, 进而使得样品在 35℃、50℃ 和 80℃ 时出现了相分离现象。提高增塑剂的含量, 可以提高复合体系中分子链的迁移能力, 进而也提高了 PLA 的结晶能力。然而不论增塑剂的含量怎样, 复合材料的熔融温度都降低了约 10℃ (Ljungberg 等, 2002)。对于 MDI 增容的 PLA/

淀粉复合体系, 经 TC 增塑之后材料的屈服伸长率得以提高, 而 TC 的存在也同时降低了体系的增容效果 (Ke 和 Sun, 2003b)。低分子质量的聚乙二醇 (Jacobsen 等, 1996, 1999a,b; Kim 等, 1998)、聚环氧丙烷 (Ke 和 Sun, 2001b) 和部分脂肪酸 (Krishnan 和 Narayan, U. S. Patent) 也可以增容 PLA, 而聚乙二醇的相对分子质量对 PLA 的增塑效果则没有明显的影响 (Jacobsen 等, 1996)。

随着增塑剂的加入, 玻璃化转变温度有规律的降低, 其关系可由两个著名的方程式进行描述。其中一个由 Fox 等确立, 见式 (10.3), 可以用于描述玻璃化转变温度、聚合物的组成关系、助剂稀溶液或聚合物互溶体系。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_1}{T_{g1}} \quad (10.3)$$

另一个就是 Gordon-Taylor 方程 (Gordon 等, 1952)。

$$T_{gb} = \frac{w_1 T_{g1} + k_{w2} T_{g2}}{w_1 + k_{w2}} \quad (10.4)$$

对于三丁基柠檬酸酯增塑的 PLA 体系, 通过对熔融温度与增塑剂含量关系的分析可以确立聚合物与增塑剂之间的相互作用 (Baiardo 等, 2003)。通过 Flory (1953) 方程就可以很好地对互溶的聚合物-助剂稀溶液体系进行描述。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{V_u}{\Delta H_u V_1} (\varphi_1 - \chi_1 \varphi_1^2) \quad (10.5)$$

式中, T_m^0 和 T_m 分别为纯聚合物和稀释体积分数为 φ_1 的聚合物混合体系的熔融温度, ΔH_u 和 V_u 分别为聚合物的熔融热和聚合物重复单元的摩尔体积, V_1 为稀释剂的摩尔体积, χ_1 是聚合物与稀释剂之间的相互作用参数。图 10.7 给出了 PLA/ATBC 混合体系中熔融温度与 ATBC 质量分数 (w_1) 之间的关系 (Baiardo 等, 2003)。

通过增塑剂可以分析所增容聚合物的极性, 亲油性增容剂通常广泛应用于石油基聚合物体系。相比较而言, 对于含有淀粉的塑料, 其增塑剂就需要具有一定的极性, 且与亲水性多糖聚合物具有很好的增容性。这些增塑剂通常是水、甘油、山梨糖醇、蔗糖、尿素和 PEG 等 (Lawton 等, 1994; Stein 等, 1997)。水作为一类非常有效的增塑剂, 可以使淀粉具有特殊的性能, 但是水却很容易挥发, 进而使聚合物材料变得脆且硬。在水中, 淀粉可以溶胀并分散开来, 但当加热时淀粉却很容易胶化。胶化的淀粉分散之后与其他聚合物混合, 可以克服较强的晶体内部

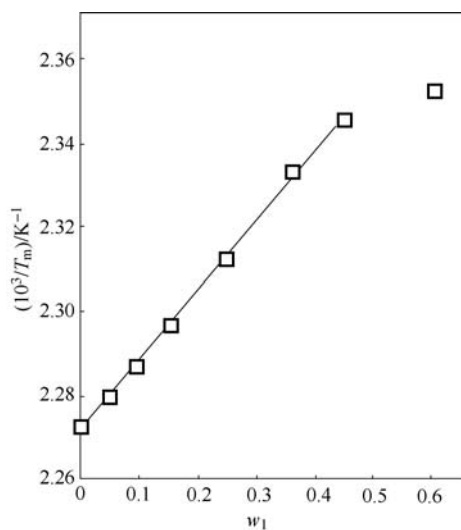


图 10.7 聚乳酸 (PLA) / 乙酰柠檬酸三正丁酯 (ATBC) 混合物的熔融温度与 ATBC 质量分数的关系

分子的作用力 (Coffin 等, 1995)。由 10% 水胶化的淀粉与 PLA 的混合体系的拉伸强度为 26MPa, 而由 20% 水充分胶化的淀粉可以使混合体系的拉伸强度提高到 36 MPa (Ke 和 Sun, 2001a), 表明胶化后的淀粉可以增强淀粉与 PLA 之间的界面粘合力 (Park 等, 2000)。图 10.8 给出了 PLA/淀粉混合体系中不同胶化程度的淀粉颗粒结构 (Ke 和 Sun, 2001a)。但吸水量的继续增加对于淀粉的胶化很明显是不利的, 因此就有必要在淀粉与易水解的 PLA 混合之前将体系中包裹的水分完全除去, 然而, 由于分子内部氢键的作用使得胶化淀粉在脱水过程中易于形成高度结晶的结构。

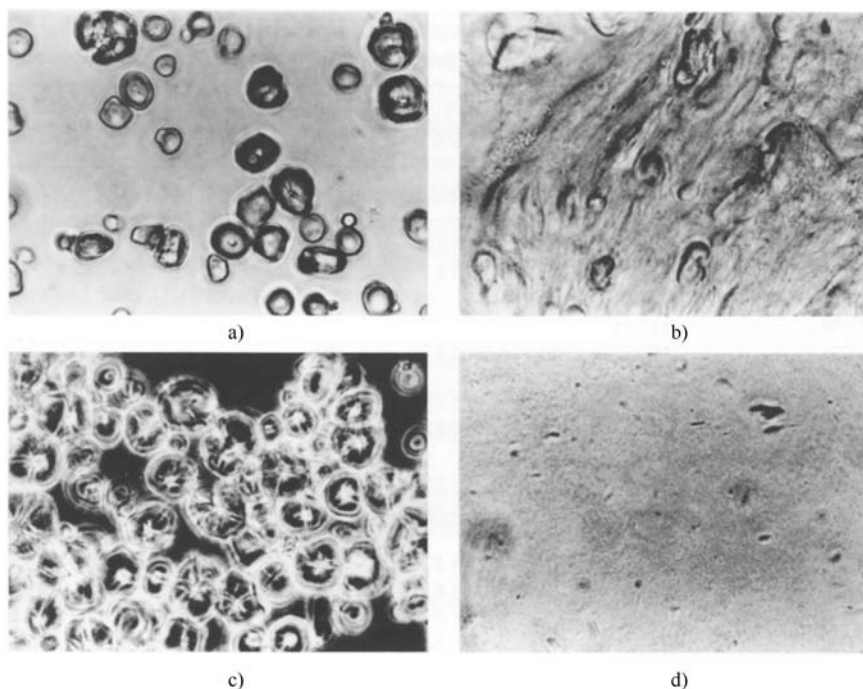


图 10.8 将淀粉由淀粉和聚乳酸混合体系中 (60:40) 萃取出后材料的电镜图片

[注: 混合体系中的湿气含量分别为 a) 0, b) 11.9%, c) 20%, d) 40%]

甘油不容易挥发, 因而也是一种非常高效的增塑剂, 可以抑制淀粉中高度结晶结构的形成 (Park 等, 2000), 进而制备具有应用价值的淀粉/PLA 复合材料。在 50% 的 RH 下, 该复合材料的拉伸强度为 7.5MPa, 屈服伸长率为 4.3% (Stein 等, 1997)。如表 10.10 所示, 与各种增塑剂混合之后制备得到的 PLA 复合材料具有很好的热性能和力学性能 (Martin 等, 2001a)。低相对分子质量 PEG ($M_w = 6000$) 作为增塑剂时, 可以使复合材料较未改性的 PLA/淀粉 (50/50) 复合材料具有更高的屈服伸长率, 而张力强度却有所降低 (Ke 和 Sun, 2003c)。PLA 可以与高分子质量的 PEG 互溶形成无定形相, 在 20wt% 质量分数为 20% 的 PEG 增塑剂的情况下, 可以使 PLA 具有 500% 的断裂伸长率 (Nijenhuis 等, 1996)。图 10.9 给出了 PLA/淀粉混合物 (60:40) 与 15% 的各种增塑剂体系的典型应力应变曲线 (Ke 和 Sun, 2001b)。可以发现, 拉伸强度降低的幅

度依赖于所使用固体增塑剂的种类，对于含有淀粉的 PLA 体系，其由弱到强的总体趋势是氯化铵 < 尿素 < 脯氨酸 < 赖氨酸 < 氯化氢 < 氨基乙酸 < 蔗糖 < 异亮氨酸。

表 10.10 塑化聚乳酸的热性能和力学性能

材 料	玻璃化转变 温度 $T_g/^\circ\text{C}$	临界温度 $T_c/^\circ\text{C}$	熔融温度 $T_m/^\circ\text{C}$	结晶度 (%)	E 模量/MPa	EB (%)
纯聚乳酸 (PLA)	58	无	152	1	2050 (44)	9 (2)
甘油						
10%	54	114	142	24.3	—	—
20%	53	110	141	25.4	—	—
柠檬酸						
10%	51	无	144	12	—	—
20%	46	无	142	20	—	—
单甲基聚乙二醇 (MPEG)						
10%	34	94	148	22	1571 (51)	18 (2)
20%	21	75	146	24	1124 (33)	142 (19)
聚乙二醇 (PEG)						
1500						
10%	41	105	152	17	—	—
20%	30	85	148	25	—	—
聚乙二醇 (PEG)						
400						
10%	30	82	147	26	1488 (39)	26 (5)
20%	12	67	143	29	976 (31)	160 (12)
低聚物聚乳酸 (OLA)						
10%	37	108	144	21	1256 (38)	32 (4)
20%	18	76	132	24	744 (22)	200 (24)

注：括号内数据为标准偏差。

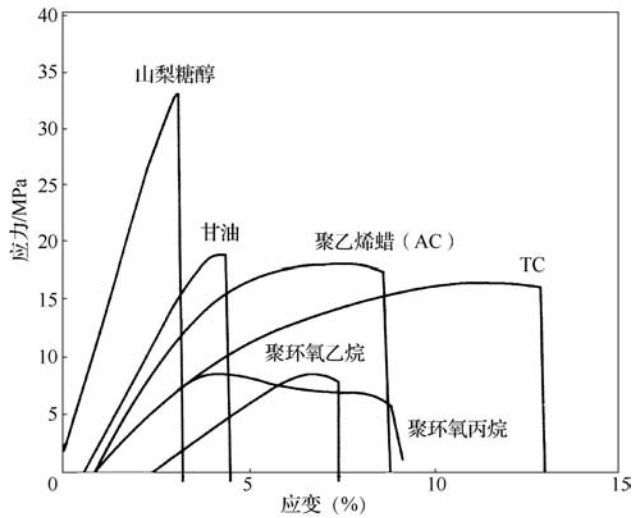


图 10.9 PLA/淀粉混合物 (60:40) 与 15% 的各种增塑剂体系的典型应力-应变曲线图

单独对淀粉进行塑化并不能有效提高 PLA/淀粉复合材料的韧性,这是由于尽管塑化淀粉可以很好地分散,但 PLA 是混合体系中的主要成分 (Sailaja 等, 2001), 因此就非常有必要对淀粉和 PLA 同时进行塑化。Pluronic F-108 (相对分子质量为 14600, 是一种聚丙二醇和环氧乙烷的共聚物) 就是 PLA 的一种很好的增塑剂, 这是由于该结构中同时具有亲水、亲油成分。通过加入 10% 质量分数的该增塑剂就可以使混合体系的断裂伸长率达到 870% (Jun, 2000)。

增塑剂也可能产生一定的副作用, 例如专门针对加工目的而设计的增塑剂可能会对塑化的淀粉-聚酯层间的粘结强度产生负面影响 (Martin 等, 2001b); 另一个负面影响是在加工或热处理过程中, 甚至在贮存过程中增塑剂都可能发生热损失 (Ljungberg 等, 2003)。塑化剂损失的量与温度和浓度成正比, 而与相对分子质量成反比 (Labrecque 等, 1997)。塑化剂向材料表面的迁移实际上就是一种热损失, 这可以使得材料内部多层薄膜之间的粘合力降低 (Martin 等, 2001b)。为了降低热损失, 往往需要加入一些沸点高于加工温度的增塑剂 (Krishnan 和 Narayan, U. S. Patent)。对于塑化聚合物材料, 如果在液体介质中增塑剂可以渗出, 将是一个非常大的缺陷, 因为这样也会导致混合体系中增塑剂的流失, 进而改变材料的热性能和力学性能 (Jacobsen 等, 1999a)。导致增塑剂渗出的主要因素是增塑剂在水或其他接触介质中的溶解性以及增塑剂的相对分子质量 (Zhang 等, 2004d)。聚合物增塑剂 (如无毒性的马来酸酯) 可以避免热损失和迁移现象, 因而是一种可以应用于生物降解聚合物的很好的增塑剂 (Zhang 等, 2004c)。

10.5 聚乳酸的老化和生物降解过程

物理老化是一种常见的现象, 也是一种所有玻璃化态材料都具有的特征。这种老化过程是热可逆的过程, 也就是说当材料经过物理老化之后, 在其玻璃化转变温度以上经过简单的热处理就可以将这种老化除去。老化现象通常发生在室温贮存的玻璃化态材料中, 特别是当老化温度接近于玻璃化转变温度时这种老化速度变得更快, 这种现象归因于材料内部相对分子质量趋于平衡状态的一种松弛过程。物理老化对材料的性能有很大的影响, 例如老化过程提高了聚合物链的松弛时间, 进而也就降低了冲击强度, 最终导致增塑剂的迁移和损失 (Soest 等, 1994; Shogren, 1992b)。对不同相对分子质量的 PLA 样品 ($M_v = 5300$ 、20000、691000) 在相同的过冷条件下进行老化试验 ($\Delta T = T_g - T_a$), 结果表明随着相对分子质量的降低聚合物在玻璃化转变温度处的松弛熵增加 (Gelli 等, 1992)。PLA 薄膜材料在接近玻璃化转变温度的室温贮存时会引起聚合物的结晶度提高 (Ljungberg 等, 2003)。在室温下经过物理老化之后, 图 10.10 表示 PLA/淀粉/MDI 混合体系随时间变化的热转变行为 (Wang 等, 2003)。结果表明, 复合材料的热转变实际上是亚玻璃化转变温度下聚合物自由体积的松弛过程。同时复合材料的力学性能也有所改变, 例如经过 1 年时间的老化, 拉伸强度由 63.6MPa 降低到 51.3MPa, 而弹性模量由 1.75GPa 降低到 1.56GPa (Wang 等, 2003)。

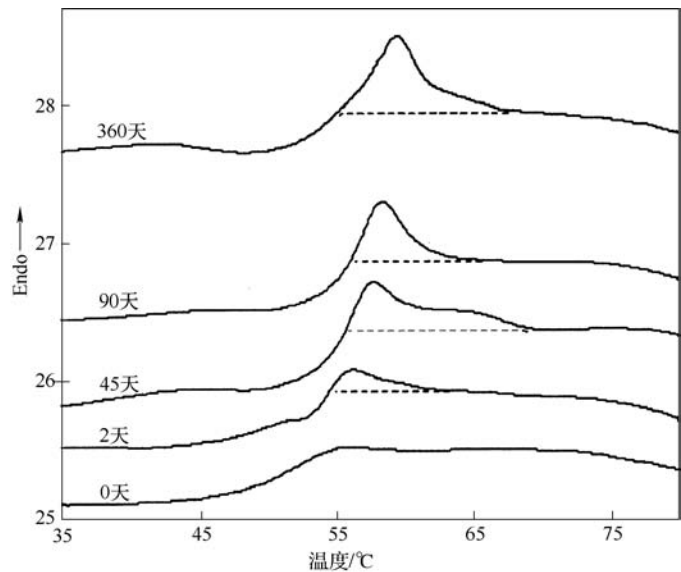


图 10.10 聚乳酸（PLA）/淀粉/二甲基二苯基二异氰酸酯（MDI）混合体系（55:455:0.1）物理老化后的 DSC 曲线

PLA 的生物降解速率要低于 PBS、PCL 等其他脂肪聚酯（Hirotsn 等，2000），在相对湿度和温度均较高的情况下 PLA 发生降解。同时，随着环境的改变，复合材料还可能发生变形、水解和热解。PLA 在环境中的降解通常以两个步骤进行：首先，聚合物链水解成低相对分子质量的齐聚物，该过程的速率很低（Mason 等，1981；Ogama 等，1988a, b），通过加入酸或碱可以加速这一过程，或者通过改变温度和相对湿度进行影响。这些过程将会影响到聚合物材料的化学结构。之后，PLA 薄膜在酸性介质中的水解引起了聚合物相对分子质量的降低和分布的改变，该过程以本体腐蚀机理沿着薄膜断裂面均匀进行，PLA 薄膜在酸性介质和中性介质中具有类似的耐久性，但高于在碱性介质中的耐久性（Tsuji 等，2002）。表 10.11 给出了复合材料在各种介质中的水解机理（Tsuji 和 Nakahara，2003）。在该过程中，当 PLA 的相对分子质量降低到 40000 (M_n) 时聚合物开始变得很脆。在该 M_n 值时，环境中的微生物继续将这些低相对分子质量的组分转化为二氧化碳、水分（在有氧环境）或甲烷（在无氧环境）（Drumright 等，2000；Narayan，1993）。

表 10.11 聚 L 乳酸（PLLA）薄膜在各种条件下的水解机理

pH 值	温度 T/℃	酶	水 解 机 理	
			链 的 断 裂	材料的侵蚀
2.0	37	无	无定形区的无规断裂	本体
7.4			无定形区的无规断裂	本体
12.0			无定形区的无规断裂	表面
7.4	37	蛋白酶 K	主要在含有自由端基和无定形区的缠结位置发生断裂	表面
7.4	97	无	无定形区的无规断裂	本体

图 10.11 给出了 PLA 在堆肥环境中的典型降解过程 (Baiardo 等, 2003)。对于 1mm 厚的样品, 由于扩散现象使得材料内部要比表面具有更高的降解速率。将 PLA 基复合材料浸入水溶液介质中时, 材料吸水后自动催化酯键开始断裂。之后, 由于水溶的酸性齐聚物和乳酸的释放并不包裹在材料内部, 因而使得材料表面要比内部具有较低的降解速率 (Li 等, 1995; Torres 等, 1996)。最后, 材料内部全部由水溶性的齐聚物组成, 同时由于这些齐聚物渗入介质并形成了中空结构, 而表面降解仍在缓慢进行。图 10.12 给出了本体状态下 PLA 的降解机理 (Torres 等, 1996)。PLA 的降解速率对酶非常敏感, 纯的 PLA 在酶环境中经过 48h 之后其质量损失为 20% (Sheth 等, 1997), 但在可控的环境中 (没有酶的存在) 经过同样的时间其质量损失仅为 1.6%。

除了环境因素, PLA 的结构也会影响到其降解过程, 影响 PLA 降解的主要化学立构因素是 PLA 的结晶序列 (Macdonald 等, 1996)。无定形较易发生水解, 而晶体相往往会抑制降解的发生。随着结晶度的增加, 材料的水解速率降低 (Tsuji 等, 1996a)。具有高结晶度的高取向度 PLA 具有较低的降解速率, 并能够维持其形状和力学性能达 1 年以上 (Doi, 1995)。无论在任何介质中, 球晶的半径对 PLA 薄膜的水解过程都没有实质性影响 (Tsuji 等, 2001b)。随着物理老化的进行, 酶降解速率也有所降低 (Cai 等, 1996)。含有较多 L 交酯单元的 PLA 要比含有较少 L 单元的 PLA 具有更低的降解速度, 这是由于高的 L 交织单元可以形成螺旋结构并将主链上的酯键连接包裹在亲油性甲基基团内部。形成这样的构象之后, 外部的水分子对聚合物链的侵入就受到了抑制, 进而阻止了主链的水解进程 (Urayama 等, 2002)。

低相对分子质量的乳酸衍生物和 PDLLA 齐聚物的存在可以明显加速 PLA 在生物介质中的降解过程, 该降解机理很大程度上依赖于体系中齐聚物的含量 (Hakkarainen 等, 2000; Mauduit 等, 1996)。由柠檬酸酯塑化的 PLA 材料的水解或酶解都受到增塑剂的溶

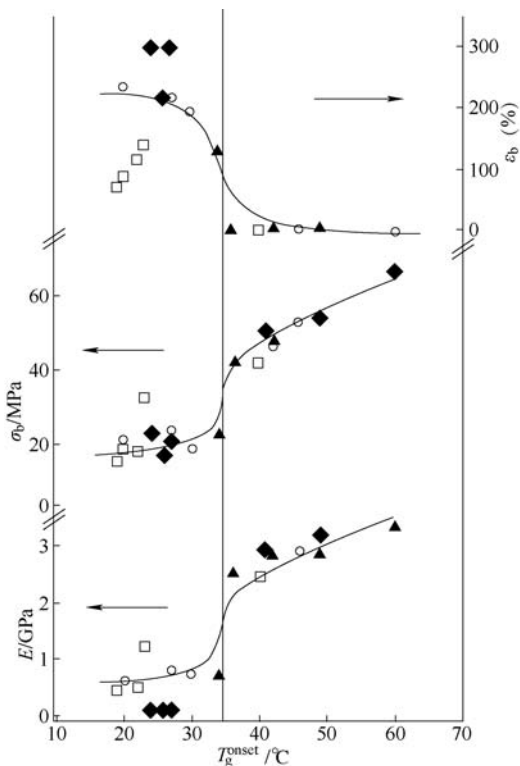


图 10.11 断裂伸长率 ε_b 、拉伸强度 σ_b 、弹性模量 E 与塑化聚乳酸 PLA 玻璃化转变温度的关系图

□—聚乙二醇 (PEG) 400 ○—PEG1.5K
▲—PEG 10K ◆—乙酰柠檬酸三正丁酯 ATBC

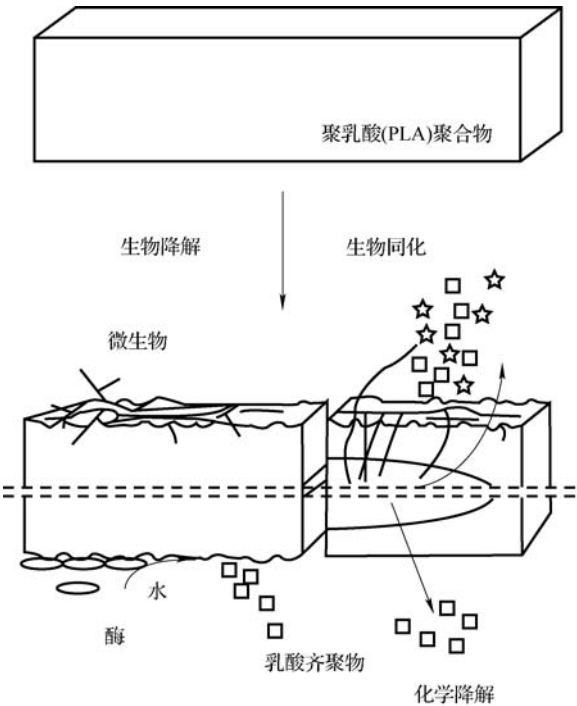


图 10.12 本体状态下聚乳酸（PLA）的降解机理

解性、玻璃化转变温度和晶体的结合方式的控制（Labrecque 等，1997）。少量水溶性 PEO 的加入可以提高 PLA 的质量损失速率（Sheth 等，1997）。PLA 与 P（VAc-co-VA）的混合物具有优异的力学性能，如果在特定乙烯醇含量的情况下二者可以互溶，那么该复合材料也将具有非常高的降解速率（Park 和 Im，2003）。将 PLA 与片层硅酸盐制备成纳米复合材料后，其降解性能可以得到明显提高（Ray 等，2003a）。将含 5% PVA 的 PLA 薄膜经过不同的处理工艺后其降解趋势为：无去老化 > 老化挤出 > 老化抛光 > 固定老化 > 退火处理。更详细的结果如表 10.12 所示（Gajria 等，1996）。

表 10.12 聚乳酸/聚醋酸乙烯酯（95:5）熔融挤出薄膜经处理之后的归一化质量损失数据（Gajria 等，1996）

时间/h	归一化质量损失数据/($\mu\text{g}/\text{mm}^2$)				
	老化-挤出成型	去老化-凝固	老化-抛光处理	退火处理	去老化处理
8	0.448	1.2	1.79	0.8	2.42
16	1.55	1.19	2.99	0.88	3.1
24	2.93	1.19	2.38	0.96	3.1
32	3.46	2.03	2.87	1.31	5.53
40	3.5	2.7	4.21	1.5	7.83
48	6.2	2.93	6.41	1.7	8.07
56	6.14	3.0	5.21	1.76	9.79
64	8.11	5.62	6.69	1.96	10.6

由于微生物或者酶需要粘附在聚合物表面才能开始生物降解,所以材料的表面张力也是影响降解过程的一个因素。等离子体处理是一种非常有效的表面刻蚀技术,可以脱除材料的表面并使亲油性表面带电荷。亲油性的改变可以提高材料表面的生物相容性,PLA 片材表面经过刻蚀后可以形成特定的形貌。根据等离子体的放电类型的不同,如 O_2 、He 或 N_2 ,材料表面的图案也有所不同。经过等离子体处理之后,极性基团(如羧基和羟基)可以被引入到聚合物表面,并使材料表面实现可润湿性(Hirotsu 等,2002)。经过短时间的处理对材料表面进行改性是非常有效的一种方法,材料表面的性能与其表面能和表面极性基团的分布密切相关。即使 PLA 片材经过等离子体处理之后其表面呈现亲水性,其生物降解性能也没有实质性的提高。因此,PLA 片材的生物降解过程是由聚合物本体中酯键基团的化学断裂进行控制的,而材料表面对降解的影响可以忽略。界面粘附强度对碳纤维增强的 PLA 复合材料的降解性能有明显的影响,具有较强粘合力的材料要比具有较弱粘合力的材料需要更长的降解时间(Wan 等,2001b)。

生物降解过程也依赖于降解介质,将 PLA 样品条埋在土壤里(美国中西部),经过 1 年的时间,材料只有少部分降解。将玉米淀粉加入 PLA 样品条中可以加速 PLA 的降解过程,但淀粉在微生物或细菌中具有更高的降解速率(Shogren 等,2002)。通常,提高混合物中淀粉的含量可以提高细菌的生长速率,同时该生长速率也依赖于淀粉与微生物的接触概率。高淀粉含量、较高程度的淀粉胶化和降解速率、高渗透性是促使细菌快速生长的主要因素(Vaidya 等,1994)。在液体、惰性固体和堆肥介质中,PLA 与淀粉共挤出材料中碳元素的矿化比例分别为 65%、59% 和 63%。这些值稍高于标准的最低降解要求值 60%。将 PDLLA 与 PLA 的混合物在磷酸缓冲溶液中进行水解,结果表明降解首先发生在无定形区域,而不是在结晶区域中(Tsuiji 等,1997)。根据降解程度的增加,介质的影响顺序为:液体介质 > 堆肥介质 > 惰性固体介质(Gattin 等,2003)。

10.6 聚乳酸生物降解塑料的应用

PLA 最早在医学领域得到了应用,例如可以用做缝合线和药物载体,PLA 作为生物塑料的应用也越来越受到重视。PLA 的双轴取向薄膜作为包装材料也是一个重要的应用,这是由于其具有很好的阻隔性能和隔热性能(Smith 等,2000)。此外,PLA/淀粉复合材料也非常适合作为环境友好性材料应用于那些在产品回收方面存在问题的领域,如用做农用地膜、垃圾袋、快餐餐具、包装盒和一次性或短期用器件(Shogren 等,1992a; Jacobsen 等,1999b; Graaf 等,2001; Petersen 等,2001; Leaversuch, 2002)。挤出淀粉/PLA 复合材料泡沫由于其较低的密度和较高的径向膨化率,也可以替代已广泛开发的聚苯乙烯应用在松填包装方面(Willett 等,2002)。高的膨化率和低的密度通常是通过直链淀粉的改性得到的,将 PLA 嵌入淀粉中可以提高材料的径向膨化率并降低水溶性(Biby 等,2001; Fang 等,2000, 2001)。通过共挤

出工艺得到的夹心型 PLA/淀粉/PLA 层压片材具有很高的剥离强度, 解决了水的快速渗入问题, 进而使该复合材料适用于食品包装、药物的控制释放、杀虫剂和昆虫食物等 (Wang 等, 2000)。利用将 PEO 由混合体系中提取出来的方法也可以制备多孔生物降解 PLA 薄膜 (Tsuji 等, 2000)。

10.7 参考文献

- [1] Babanalbandi A, Hill D J T, Hunter D S, Kettle L (1999), 'Thermal stability of poly(lactic acid) before and after γ -radiolysis', *Polym. Int.*, 48 (10), 980–984.
- [2] Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D, Ruffieux K, Wintermantel E (2003), 'Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1731–1738.
- [3] Berl M, Scharngal N (1988), 'Poly(lactones) 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones', *Macromolecules*, 21, 286–293.
- [4] Biby G, Hanna M A, Fang Q (2001), 'Water-resistant degradable foam and method of making the same', US Patent 6 184 261.
- [5] Biresaw G, Carriere C J (2001), 'Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 39, 920–930.
- [6] Cai H, Dave P, Gross R A, McCarthy S P (1996), 'Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 34(16), 2701–2708.
- [7] Carlson D, Nie L, Narayan R, Dubois P (1999), 'Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion', *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 477–485.
- [8] Chang J H, An Y U, Cho D, Giannelis, E P (2003), 'Poly(lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)', *Polymer*, 44, 3715–3720.
- [9] Coffin D R, Fishman M L, Coke P H (1995), 'Mechanical and microstructural properties of pectin/starch films', *J. Appl. Polym. Sci.*, 57(6), 663–670.
- [10] Cohn D, Younes H, Marom G (1987), 'Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers', *Polymer*, 28, 2018–2022.
- [11] Cooper-White J J, Mackay M M (1999), 'Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(L-lactic acid)', *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 37(15), 1803–1814.
- [12] Dealy J M, Wissbrun K F (1990), *Melt rheology and its role in plastics processing*, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [13] Dell'Erba M, Groeninckx G, Maglio G, Malinconico M, Migliozi A (2001), 'Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends', *Polymer*, 42(18), 7831–7840.
- [14] Doi Y (1995), *Biodegradable plastics handbook*, NTS.
- [15] Dorgan J R, Williams J S, Lewis D N (1999), 'Melt rheology of poly(lactic acid): entanglement and chain architecture effects', *J. Rheol.*, 43(5), 1141–1155.
- [16] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E (2000), 'Polylactic acid technology', *Adv. Mater.*, 12 (23), 1841–1946.
- [17] Eling B, Gogolewski S, Pennings A J (1982), 'Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres', *Polymer*, 23, 1587–1593.

- [18] Fambri L, Pegoretti A, Fenner R, Incardona S D, Migliaresi C (1997), 'Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning', *Polymer*, 38, 79–85.
- [19] Fang Q, Hanna M A (2000), 'Functional properties of polylactic acid starch-based loose-fill packaging foams (1)', *Cereal Chem.*, 77(6), 779–783.
- [20] Fang Q, Hanna M A (2001), 'Characteristics of biodegradable Mater-Bi and starch-based foams as affected by ingredient formulation', *Ind. Crops. Prod.*, 13, 219–227.
- [21] Fitz B D, Jamiolkowski D D, Andjelica S (2002), ' T_g depression in poly(L-lactide) crystallized under partially constrained conditions', *Macromolecules*, 35, 5869–5872.
- [22] Flory P J (1953), *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, New York.
- [23] Focarete M L, Scandola M, Dobrzynski P, Kowalczyk M (2002), 'Miscibility and mechanical properties of blends of (L)-lactide copolymers with atactic poly(3-hydroxybutyrate)', *Macromolecules*, 35, 8472–8477.
- [24] Fox T G, Loshaek S (1955), *J. Appl. Phys.*, 26, 1080–1082.
- [25] Fujimoto Y, Sinha Ray S, Okamoto M, Ogami A, Yamada K, Ueda K (2003), 'Well-controlled biodegradable nanocomposite foams: from microcellular to nanocellular', *Macromol. Rapid. Commun.*, 24, 457–461.
- [26] Gajria A M, Dave V, Gross R A, McCarthy S P (1996), 'Miscibility and biodegradability of blends of poly (lactic acid) and poly (vinyl acetate)', *Polymer*, 37, 437–444.
- [27] Gattin R, Copinet A, Bertrand C, Couturier Y (2003), 'Biodegradation study of a coextruded starch and poly(lactic acid) material in various media', *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 825–831.
- [28] Gelli A, Scandola M (1992), 'Thermal properties and physical ageing of poly(L-lactic acid)', *Polymer*, 33, 2699–2703.
- [29] Gordon M, Taylor J S (1952), 'Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers', *J. Appl. Chem.*, 2, 493–500.
- [30] Grijpma D W, Penning J P, Penning A J (1994), 'Chain entanglement, mechanical properties and drawability of poly(lactide)', *Colloid Polym Sci.*, 272, 1068–1081.
- [31] Grijpma D W, Altpeter H, Bevis M J, Feijen J (2002), 'Improvement of the mechanical properties of poly(D, L-lactide) by orientation', *Polym. Int.*, 51(10), 845–851.
- [32] Graaf R A D, Janssen L P B M (2001), 'Properties and manufacturing of a new starch plastic', *Polym. Eng. Sci.*, 41 (3), 584–594.
- [33] Gupta M C, Deshmukh V G (1982a), 'Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid, I. Activation energy of thermal degradation in air', *Colloid Polym. Sci.*, 260, 308–311.
- [34] Gupta M C, Deshmukh V G (1982b), 'Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid, II. Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating', *Colloid Polym. Sci.*, 260, 514–517.
- [35] Hakkarainen M, Karlsson S, Albertsson A C (2000), 'Influence of low molecular weight lactic acid derivatives on degradability of polylactide', *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, 228–239.
- [36] He Y, Asakawa N, Li J, Inoue Y (2001), 'Effects of low molecular weight compounds with hydroxyl groups on properties of poly(L-lactic acid)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 82(3), 640–649.
- [37] Hirotsu T, Tsujisaka T, Masuda T, Nakayama K (2000), 'Plasma surface treatments and biodegradation of poly(butylene succinate) sheets', *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1121–1129.
- [38] Hirotsu T, Nakayama K, Tsujisaka T, Mas A, Schue F (2002), 'Plasma surface treatment of melt-extruded sheets of poly(L-lactic acid)', *Polym. Eng. Sci.*, 42(2), 299–306.
- [39] Jacobsen S, Fritz H G (1996), 'Filling of poly (lactic acid) with native starch', *Polym. Eng. Sci.*, 36 (22), 2799–2804.
- [40] Jacobsen S, Fritz H G (1999a), 'Plasticizing polylactide – The effect of different plasticizers on the mechanical properties', *Polym. Eng. Sci.*, 39(7), 1303–1310.
- [41] Jacobsen S, Fritz H G (1999b), 'Polylactide (PLA) – A new way of production', *Polym.*

- Eng. Sci.*, 39 (7), 1311–1319.
- [42] Jamshidi K, Hyon S H, Ikada Y (1988), 'Thermal characterization of polylactides', *Polymer*, 29, 2229–2234.
- [43] John J, Tang J, Yang Z, Bhattacharya M (1997), 'Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone', *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 35 (6), 1139–1148.
- [44] Jun C L (2000), 'Reactive blending of biodegradable polymer: PLA and starch', *J. Polym. Envir.*, 8 (1), 33–37.
- [45] Kalb B, Pennings A J (1980), 'General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid)', *Polymer*, 21, 607–612.
- [46] Ke T, Sun X (2000), 'Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios', *Cereal Chem.*, 77(6), 761–768.
- [47] Ke T, Sun X (2001b), 'Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers', *Trans. ASAE*, 44(4), 945–953.
- [48] Ke T, Sun X (2001a), 'Effects of moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly (lactic acid) blends', *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 3069–3082.
- [49] Ke T, Sun X (2003a), 'Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(5): 1203–1210.
- [50] Ke T, Sun X (2003b), 'Thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) starch/methylenediphenyl diisocyanate blending with triethyl citrate', *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 2947–2955.
- [51] Ke T, Sun X (2003c), 'Starch, poly (lactic acid), and poly (vinyl alcohol) blends', *J. Polym. Envir.*, 11 (1), 27–34.
- [52] Kim S H, Chin I J, Yoon J S, Kim S H, Jung J S (1998), 'Mechanical properties of biodegradable blends of poly (L-lactic acid) and starch', *Korea Polym. J.* 6, 422–427.
- [53] Kishore K, Vasanthakumari R, Pennings A J (1984), 'Isothermal melting behavior of poly(L-lactic acid)', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 22, 537–542.
- [54] Kolstad J J (1996), 'Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1079–1091.
- [55] Kopinke F D, Remmler M, Mackenzie K, Möder M and Wachsen O (1996), 'Thermal decomposition of biodegradable polyesters–II. Poly(lactic acid)', *Polym. Degrad. Stab.*, 53(3), 329–342.
- [56] Krishnan M, Narayan R, 'Biodegradable multi-component polymeric materials based on unmodified starch-like polysaccharides', *U.S. Patent* 5 500 465.
- [57] Kulkarni R K, Moore E G, Hegyeli A F, Leonard F (1971), 'Biodegradable poly(lactic acid) polymers', *J. Biomed. Mater. Res.*, 5, 169–181.
- [58] Labrecque L V, Kumar R A, Dave V, Gross R A, McCarthy S P (1997), 'Citrate esters as plasticizer for poly (lactic acid)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (18), 1507–1513.
- [59] Lawton J W, Fanta G F (1994), 'Glycerol-plasticized films prepared from starch-poly (vinyl alcohol) mixtures: effect of poly (ethylene-co-acrylic acid)', *Carboh. Polym.*, 23 (4), 275–280.
- [60] Leaversuch R (2002), 'Biodegradation polyesters: Packaging goes green', *Plastics Technology*, <http://www.plasticstechnology.com/articles/200209fa3.html>
- [61] Lee S H, Kim S H, Han Y K, Kim Y H (2001), 'Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide', *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 39, 973–985.
- [62] Leenslag J W, Pennings A J (1987), 'High-strength poly(L-lactide) fibres by a dry-spinning/hot-drawing process', *Polymer*, 28, 1695–1702.
- [63] Lehermeier H J, Dorgan J R (2001), 'Melt rheology of poly(lactic acid): consequences of blending chain architectures', *Polym. Eng. Sci.*, 41, 2172–2184.
- [64] Levit M R, Farrel R E, Gross R A, McCarthy S P (1996), 'Composites based on

- poly(lactic acid) and cellulosic fibrous materials: Mechanical properties and biodegradability', *Materials*, 2, 1387–1391.
- [65] Li S M, Vert M (1995), *Degradable polymers*, Scott G, Gilead D eds, Chapman & Hall, London.
- [66] Lim J Y, Kim S H, Lim S, Kim Y H (2003), 'Improvement of flexural strength of poly(L-lactic acid) by solid-state extrusion, 2. Extrusion through rectangular die', *Macromol. Mater. Eng.*, 288 (1), 50–57.
- [67] Liu N C, Baker W E (1992), 'Reactive polymers for blend compatibilization', *Adv. Polym. Technol.*, 11, 249–262.
- [68] Liu W, Wang Y J, Sun Z (2003), 'Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends', *J. Appl. Polym. Sci.*, 83(13), 2904–2911.
- [69] Ljungberg N, Wesslen B (2002), 'The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 86(5), 1227–1234.
- [70] Ljungberg N, Andersson T, Wesslen B (2003), 'Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetin and tributyl citrate', *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 3239–3247.
- [71] Lu L, Mikos A G (1999), 'Poly(lactic acid)', *Polymer data handbook*, Oxford University Press, pp. 627–633.
- [72] MacDonald R T, McCarthy S P, Gross R A (1996), 'Enzymatic degradability of poly(lactide): Effects of chain stereochemistry and material crystallinity', *Macromolecules*, 29, 7356–7361.
- [73] Mani R, Bhattacharya M (2001), 'Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters', *Eur. Polym. J.*, 37, 515–526.
- [74] Mani R, Bhattacharya M, Tang J (1999), 'Functionalization of polyesters with maleic anhydride by reactive extrusion', *J. Polym. Sci., A Polym. Chem.*, 37 (11), 1693–1702.
- [75] Mark H F (1990), *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Supplement; Wiley: New York, pp. 568–641.
- [76] Martin O, Averous L (2001a), 'Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems', *Polymer*, 42(12), 6209–6219.
- [77] Martin O, Schwach E, Averous L, Couturier Y (2001b), 'Properties of biodegradable multilayer films based on plasticized wheat starch', *Starch*, 53, 372–380.
- [78] Mason N S, Miles C S, Sparks R E (1981), 'Hydrolytic degradation of poly(DL-lactide)', *Polym. Sci. Technol.*, 14, 279–286.
- [79] Mauduit J, Perouse E, Vert M (1996), 'Hydrolytic degradation of films prepared from blends of high and low molecular weight poly(DL-lactic acids)', *J. Biomed. Mater. Res.*, 30, 201–207.
- [80] McNeil I C, Leiper H A (1985), 'Degradation studies of some polyesters and polycarbonates – 2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer', *Polym. Degrad. Stab.*, 11, 309–326.
- [81] Migliaresi C, Cohn D, Lollis A D, Fambri L (1990), 'Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded PLLA of different molecular weights: Effect of thermal treatments', *J. Appl. Polym. Sci.*, 43(1), 83–95.
- [82] Migliaresi C, Lollis A D, Fambri L, Cohn D (1991), 'The effect of the thermal treatment on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers', *Clin. Mater.*, 8, 111.
- [83] Nam J Y, Ray S S, Okamoto M (2003), 'Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite', *Macromolecules*, 36, 7126–7131.

- [84] Narayan R (1993), 'Degradation of polymeric materials', in *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects*, Hoitink H A, Keener H N (eds), OARDC, OH.
- [85] Nicolais L, Narkis M (1971), 'Stress-strain behavior of styrene-acrylo-nitrile/glass bead composites in the glass region', *Polym. Eng. Sci.*, 11, 194–19.
- [86] Nijenhuis A J, Grijpma D W, Pennings A J (1991), 'Highly crystalline as-polymerized poly(L-lactide)', *Polym. Bull.*, 26, 71–77.
- [87] Nijenhuis A J, Grijpma DW, Pennings A J (1992), 'Lewis acid catalyzed polymerization of L-lactide. Kinetics and mechanism of the bulk polymerization', *Macromolecules*, 25, 6419–6424.
- [88] Nijenhuis A J, Colstee E, Grijpma D W, Pennings A J (1996), 'High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties', *Polymer*, 37, 5849–5857.
- [89] Ogama Y, Yamamoto M, Takada S, Okada H, Shimamoto T (1988a), *Chem. Pharm. Bull.*, 36, 1502.
- [90] Ogama Y, Okada H, Yamamoto M, Shimamoto T (1988b), *Chem. Pharm. Bull.*, 36, 2276.
- [91] Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogihara T (1997), 'Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 35, 389–396.
- [92] Park J W, Lee D J, Yoo E S, Im S S, Kim S H, Kim Y H (1999), 'Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and starch', *Korea Polym. J.*, 7 (2), 93–101.
- [93] Park J W, Im S S, Kim S H, Kim Y H (2000), 'Biodegradable polymer blends of poly (L-lactic acid) and gelatinized starch', *Polym. Eng. Sci.*, 40 (12), 2539–2550.
- [94] Park J W, Im S S (2002), 'Phase Behavior and morphology in blends of poly(lactic acid) and poly(butylenes succinate)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 647–655.
- [95] Park J W, Im S S (2003), 'Miscibility and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol)', *Polymer*, 44, 4341–4354.
- [96] Palade L I, Lehermeller H J, Dorgan J R (2001), 'Melt rheology of high L-content poly(lactic acid)', *Macromolecules*, 34, 1384–1390.
- [97] Perego G, Cella G D, Bastioli C (1996), 'Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties', *J. Appl. Polym. Sci.*, 59(1), 37–43.
- [98] Petersen K, Nielsen P V, Olsen M B (2001), 'Physical and mechanical properties of biobased materials – starch, polylactate and polyhydroxybutyrate', *Starch*, 53, 356–361.
- [99] Rafler G, Lang J, Jobmann M, Bechthold I (2001), 'Technological relevant aspects of kinetics and mechanism of ring-opening polymerization of L,L-Dilactide', *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 761–768.
- [100] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2002), 'Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material', *Nano Lett.*, 2, 1093–1096.
- [101] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K (2003a), 'New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology', *Polymer*, 44, 857–866.
- [102] Ray S S, Yamada K, Ogami A, Okamoto M, Ueda K (2003b), 'New polylactide/layered silicate nanocomposite: nanoscale control over multiple properties', *Macromol. Rapid. Commun.*, 23, 943–947.
- [103] Ray S S, Yamada K, Ogami A, Okamoto M, Ueda K (2003c), 'New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High-performance biodegradable materials', *Chem. Mater.*, 15, 1456–1465.
- [104] Sailaja R R N, Chanda M (2001), 'Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for HDPE-tapioca starch blends: effects on mechanical properties', *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 863–872.
- [105] Sears J K, Darby J R (1982), *The technology of plasticizers*; Wiley and Sons, New York.

- [106] Sheth M, Kumar R A, Dave V, Gross R A, McCarthy S P (1997), 'Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1495–1505.
- [107] Shogren R L, Swanson C L, Thompson A R (1992a), 'Extrudates of cornstarch with urea and glycols: structure/mechanical property relations', *Starch*, 44 (9), 335–338.
- [108] Shogren R L (1992b), 'Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of cornstarch', *Carbohydr. Polym.*, 19, 83–90.
- [109] Shogren R L, Donane W M, Garlotta D V, Lawton J W, Willett J L (2002), 'Biodegradation of starch/poly(lactic acid)/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil', *Polym. Degrad. Stab.*, July.
- [110] Smith P B, Leugers A, Kang S, Yang X, Hsu S L (2001), 'Raman characterization of orientation in poly(lactic acid) films', *Macromol. Symp.*, 175 (1), 81–94.
- [111] Soest J J G, Wit D, Tournois H, Vliegthart J F G (1994), 'The influence of glycerol on structure changes in waxy maize starch as studied by fourier transform infra-red spectroscopy', *Polymer*, 35 (22), 4722–4727.
- [112] Stein T M, Greene R V (1997), 'Amino acids as plasticizers for starch-based plastics', *Starch*, 49, 245–249.
- [113] Thomas D J, Atwell W A (1997), *Starches*, Eagan Press handbook Series; Eagan: St. Paul, MN.
- [114] Tormälä P, Rokkanen P, Vainiopää S, Laiho J, Heponen V P, Pahjonen T (1990), U.S. Patent 4 968 317.
- [115] Torres A, Li S M, Roussos S, Vert M (1996), 'Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions', *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 2295–2302.
- [116] Tsuji H, Fukui I (2003), 'Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending', *Polymer*, 44, 2891–2896.
- [117] Tsuji H, Ikada Y (1992), 'Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 6. Binary blends from copolymers', *Macromolecules*, 25, 5719–5723.
- [118] Tsuji H, Ikada Y (1996a), 'Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical properties and their blends', *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 3483–3491.
- [119] Tsuji H, Ikada Y (1996b), 'Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt', *Polymer*, 37, 595–602.
- [120] Tsuji H, Ikada Y (1997), 'Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of solution-cast blend films', *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 855–863.
- [121] Tsuji H, Muramatsu H (2001), 'Blends of aliphatic polyesters. IV. Morphology, swelling behavior, and surface and bulk properties of blends from hydrophobic poly(L-lactide) and hydrophilic poly(vinyl alcohol)', *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 2151–2160.
- [122] Tsuji H, Nakahara K (2002), 'Poly(L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media', *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 186–194.
- [123] Tsuji H, Smith R, Bonfield W, Ikada Y (2000), 'Porous biodegradable polylactides. I. preparation of porous poly(L-lactide) films by extraction of poly(ethylene oxide) from their blends', *J. Appl. Polym. Sci.*, 75, 629–637.
- [124] Tsuji H, Nakahara K, Ikarashi K (2001), 'Poly(L-lactide). 8 High-temperature hydrolysis of poly(L-lactide) films with different crystallinities and crystalline thickness in phosphate-buffered solution', *Macromol. Mater. Eng.*, 286, 398–406.
- [125] Urayama H, Kanamori T, Kimura Y (2001), 'Microstructure and thermomechanical properties of glassy polylactides with different optical purity of the lactate units', *Macromol. Mater. Eng.*, 286(11), 705–713.
- [126] Urayama H, Kanamori T, Kimura Y (2002), 'Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactide)s with different optical purity of the lactate units', *Ma-*

- cromol. Mater. Eng.*, 287, 116–121.
- [127] Urayama H, Ma H C, Kimura Y (2003), 'Mechanical and thermal properties of poly(L-lactide) incorporating various inorganic fillers with particle and whisker shapes', *Macromol. Mater. Eng.*, 288 (7), 562–568.
- [128] Urbanovici E, Schneider H A, Brizzolara D, Cantow H J (1996), 'Isothermal melt crystallization kinetics of poly(L-lactic acid)', *J. Therm. Anal.*, 47(4), 931–939.
- [129] Vaidya U R, Bhattachaya M (1994), 'Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups', *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 617–628.
- [130] Vaidya U R, Bhattachaya M, Zhang D (1995), 'Effect of processing conditions on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride functional polymer blends', *Polymer*, 36 (6), 1179–1188.
- [131] Vasanthakumari R, Pennings A J (1983), 'Crystallization kinetics of poly (L-lactic acid)', *Polymer*, 24, 175–178.
- [132] Wan Y Z, Wang Y L, Li Q Y, Dong X H (2001a), 'Influence of surface treatment of carbon fibers on interfacial adhesion strength and mechanical properties of PLA-based composites', *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 367–376.
- [133] Wan Y Z, Wang Y L, Xu X H, Li Q Y (2001b), 'In vitro degradation behavior of carbon fiber-reinforced PLA composites and influence of interfacial adhesion strength', *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 150–158.
- [134] Wang J, Kean R, Randall J, Giles D (1997), 'Melt rheology of polylactide', Society of Rheology Annual Meeting, Columbus, OH, Poster PO 24.
- [135] Wang H, Sun X, Seib P (2001), 'Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate', *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1761–1767.
- [136] Wang H, Sun X, Seib P (2002), 'Mechanical properties of poly(lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate', *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 1257–1262.
- [137] Wang H, Sun X, Seib P (2003), 'Properties of poly(lactic acid) blends with various starches as affected by physical aging', *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 3683–3689.
- [138] Wang L, Shorgren R L, Carriere C (2000), 'Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by coextrusion', *Polym. Eng. Sci.*, 40 (2), 499–506.
- [139] Willett J L, Shogren R L (2002), 'Processing and properties of extruded starch/polymer foams', *Polymer*, 43, 5935–5947.
- [140] Yang Z, Bhattacharya M, Vaidya U R (1996), 'Properties of ternary blends of starch and maleated polymers of styrene and ethylene propylene rubber', *Polymer*, 37(11), 2137–2150.
- [141] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Y Sugimoto Y, Nakafuku C (2004), 'Thermal analysis of the double-melting behavior of poly(L-lactic acid)', *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 42(1), 25–32.
- [142] Younes H, Cohn D (1988), 'Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends', *Eur. Polym. J.*, 24(8), 765–773.
- [143] Zhang J F, Sun X (2004a), 'Dendritic hyperbranched polymer improved mechanical properties of poly (lactic acid)', *Polym. Int.* 53, 716–722.
- [144] Zhang JF, Sun X (2004b), 'Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch blend compatibilized by maleic anhydride', *Biomacromolecules* 5, 1446–1451.
- [145] Zhang J F, Sun X (2004c), 'Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate', *J. Appl. Polym. Sci.* 94, 1697–1704.
- [146] Zhang J F, Sun X (2004d), 'Physical characterization of coupled poly (lactic acid)/starch/maleic anhydride blends by triethyl citrate', *Macromol. Biosci.* 4, 1053–1060.
- [147] Zhang L, Goh S H, Lee S Y (1998), 'Miscibility and crystallization behaviour of poly(L-lactide)/poly(p-vinylphenol) blends', *Polymer*, 39, 4841–4847.

第 11 章 生物降解蛋白质纳米颗粒复合材料

K Dean and L Yu, CSIRO-Manufacturing and Infrastructure Technology, Australia

11.1 前言

11.1.1 天然生物降解聚合物

蛋白质、纤维素和淀粉等天然大分子，通过水解或微生物可以很快发生降解。正因为如此，这些大分子可以作为传统石油基塑料的替代品，因为后者往往具有相对高的惰性且需要相当长的时间才能降解（Paetan 等，1994）。天然聚合物可以解决很多固体垃圾所引起的环境问题，特别是在商业化的一次性包装产品应用中。相当多的研究小组已经对生物降解聚合物及其潜在的应用进行了深入的研究（Iwanami 和 Uemura，1993；Chandra 和 Rustgi，1998；Yu 等，1998，1999；Otaighe 等，1999；Salmoral 等，2000；Mohanty 等，2000；Yu 和 Christie，2001；Jana 等，2001；Gross 和 Kalra，2002；Shngh 和 Singh，2003；Vaz 等，2002，2003）。

本章将主要集中介绍植物蛋白质。分离得到的鹰嘴豆和大豆蛋白是两种最常见的植物蛋白，并用于制备生物降解塑料薄膜材料（Salmoral 等，2000）。然而，也有很多其他的用于制备薄膜的蛋白质，包括小麦（Befosano 和 Corke，1999）、阿月浑子（Ma 等，2002）、向日葵（Orliac 等，2003）和豌豆（Gueguen 等，1998）等。各种氨基酸重复单元组合进行的缩合聚合可以形成蛋白质，不同的植物蛋白质原料其氨基酸组合也不同，进而使蛋白质呈现不同的性能（McGrath 和 Kaplan，1997）。图 11.1 给出了蛋白质的典型结构。

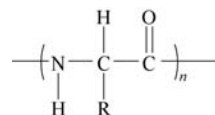


图 11.1 蛋白质的典型结构

商业化大豆产品加工工艺包括大豆的分离、浓缩和豆粉的制备（Kumar 等，2002；Paetau 等，1994）。分离大豆蛋白应用于豆基塑料的制备主要是由于大豆具有很高的蛋白含量（约为 90%）（Paetau 等，1994），该大豆蛋白的制备过程通常是将脱脂豆粉的碱性悬浮液进行酸化以达到其等电点，使淀粉沉淀下来，然后将沉淀的淀粉洗涤并离心（Paetau 等，1994；Salmoral 等，2000；Achouri 等，1999）。很多文献已报道了由大豆蛋白制备得到塑料的加工工艺和性能（Zhang 等，2001；Cho 和 Rhee，2002）。利用甘油和水对该大豆蛋白进行挤出塑化，所得材料的力学性能和热性能很大程度上依赖于挤出豆蛋白中增塑剂的含量（Zhang 等，2001）。

还有很多研究者包括 Salmoral（2000）和 Mezgheni 等（Mezgheni 等，2000）研究

了蛋白质的辐射交联反应。他们应用 γ 射线制备了交联薄膜和固体样品, 结果表明辐射薄膜具有优异的力学性能和耐水性能。

11.1.2 纳米复合材料

通常, 聚合物纳米复合材料由纳米尺寸的粘土层分散在聚合物基质中制备得到。纳米复合材料主要有两种结构, 即插层型结构和剥离型结构 (图 11.2)。在插层型纳米复合材料中, 聚合物链被插入硅酸盐粘土层中, 但该复合材料仍旧具有很好的排列堆积结构。在剥离型结构纳米复合材料中, 硅酸盐片层被完全分离并很好地分散开来。也正是这种剥离型晶格结构的纳米复合材料使得材料的力学性能有了非常明显的提高 (Usuki 等, 1993; Kojima 等, 1993; Vaia 和 Giannelis, 1997; Giannelis, 1998)。聚合物纳米复合材料中硅酸盐片层的插层和晶格结构可以用 X 射线衍射 (WAXS) 和透射电镜 (TEM) 进行定量分析。通常, 插层硅酸盐在 WAXS 衍射图中具有特定的对应于 d_{001} 面的层间波出现; 相反, 在晶格结构的纳米复合材料中则没有发现任何相关衍射线的出现。TEM 是对 WAXS 衍射技术的补充, 可以定量观察和分析硅酸盐在聚合物介质中的分散情况 (Sinha Ray 和 Okamoto, 2003; LeBaron 等, 1999)。

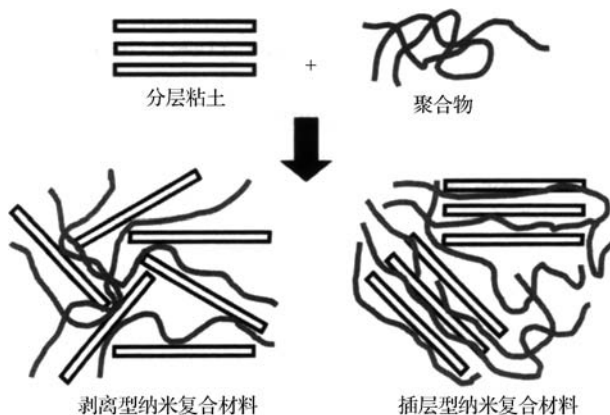


图 11.2 剥离型和插层型纳米复合材料的形成示意图 (Giannelis, 1998)

蒙脱石、汉克特石和皂石通常用做插层硅酸盐与聚合物材料结合形成纳米复合材料 (Sinha Ray 和 Okamoto, 2003)。这些粘土通常含有水化钠或钾离子 (Giannelis, 1998)。在这种状态下, 这些硅酸盐可以与亲水性聚合物 (如聚乙二醇、聚乙烯醇) 和天然聚合物 (如淀粉和蛋白质) 互溶 (Sinha Ray 和 Okamoto, 2003)。阳离子表面活性剂可以与这些水合离子进行交换并插层形成各种聚合物材料。硅酸盐插层中的烷基胺阳离子可以提高聚合物的润湿性, 并可以提供可与聚合反应或引发单体聚合的功能基团, 进而提高聚合物与无机组分之间的界面强度 (Vaia 和 Giannelis, 1997; Giannelis, 1998; Alexandre 和 Dubois, 2000)。

原位聚合、溶液插层或剥离及熔融插层或剥离是制备纳米复合材料的三种主要方法。原位聚合涉及到粘土与单体的结合、单体的聚合,同时将剥离的粘土离子锁定在聚合物基质中。在溶液插层方法中,粘土首先被溶剂溶胀,聚合物也被溶解在溶剂中,然后将二者混合,使聚合物链插入并取代粘土层间的溶剂 (Shen 等, 2002)。

在熔融插层技术中,粘土与聚合物在高于聚合物熔融温度的条件下被混合在一起,并在该温度下维持一定的时间,在一定的剪切作用或其他条件下使聚合物插入或分散在粘土中。尽管在某些部分会涉及到溶液插层,但本章将重点介绍熔融插层技术 (Alexandre 和 Dubois, 2000)。

11.1.3 生物降解纳米复合材料

文献中关于天然生物降解纳米复合材料的报道非常有限, Park 等 (2002, 2003) 报道了淀粉-蒙脱石粘土纳米复合材料的制备与性能研究。在该研究中,天然含 Na^+ 的蒙脱石和三种烷基胺改性的粘土被用于制备纳米复合材料。淀粉先在甘油和水的作用下发生胶化,静置 1h 之后在 Haake 混合机中于 110°C 下进行加工,胶化淀粉降温之后被切割成小片。胶化淀粉片和各种粘土在混炼机中混合 20min,由 WAXS 证明了淀粉与蒙脱石钠形成了插层复合材料。蒙脱石 30B 和 10A 淀粉纳米复合材料的 d_{001} 峰的变宽证明部分剥离的发生,但该峰的位置本质上没有发生大的变化表明也有少量部分插层的发生。

对于蒙脱石 6A 纳米复合材料,粘土峰与净蒙脱石 6A 几乎在同一位置,但强度有所降低,可能是由于体系有所稀释所致,因为无法得知测试过程内标的信号。四个样品系统的 TEM 图像显示,淀粉/蒙脱石钠复合材料存在插层结构,而蒙脱石 30B 则具有与净粘土或粘土与淀粉混合物类似的结构。蒙脱石 6A 和 10A 较大的聚集体表明粘土与淀粉之间的相容性较差 (Park 等, 2002, 2003)。力学性能测试结果表明,淀粉/蒙脱石钠纳米复合材料的弹性模量在所有的粘土类型中具有最大程度的提高。Park 等 (2003) 也研究了粘土的含量对纳米复合材料的阻隔性能的影响,结果表明随着粘土含量的增加,复合材料的阻隔性能也有很大程度的改善。

Wilhelm 等 (2003) 研究了淀粉/粘土纳米复合材料的形成,在他们的体系中使用的是蒙脱石钙。在该研究中淀粉并未与粘土进行熔融共混,而是先将粘土分散在水中后再与淀粉的水溶液分散体系进行混合。对该混合体系进行脱气并加热到沸点温度,维持 30min 使淀粉发生胶化,然后将甘油加入热溶液中,并将该混合材料倒入聚丙烯盘子内使溶剂挥发除去。对于纯的粘土,第一个底面层间距是 1.44nm ,该值相对于 90:10 的淀粉:粘土混合物的层间距向低方向有所偏移,表明所有的粘土在淀粉基质中都发生了剥离现象。尽管这是一个很好的现象,但淀粉仍需要一些塑化剂的塑化以降低其脆性。当体系中加入甘油时,粘土的插层间距增加到 1.85nm ,而位于 0.93nm 处的峰值对应于水化粘土的 d_{001} 间距。

Fischer 等 (Fischer, 2002, 2003) 也研究了淀粉/粘土纳米复合材料,在他们的

研究中包括了各种试验路线,如将蒙脱石钠粘土分散在水中,然后在挤出机中于 85 ~ 105℃ 下与预先混合的淀粉、甘油和水进行共混。结果表明,粘土层被完全剥离且材料的亲水性有所降低,而刚性、强度和韧性有所增强。

11.2 粘土的超声分层

超声技术也可用于增强插层和剥离的程度,特别是对于原位聚合纳米复合材料工艺 (Artzi 等, 2002; Liao 等, 2001; Okamoto 等, 2000)。如果某种声波具有足够的能量,由于液体中的声波具有负压,可以在液体中以液体裂纹的形式生成较为稀薄的气泡。当波峰通过,在正压的作用下空洞气泡将会变得不稳定。空洞气泡将会快速塌陷产生内破裂,进而在塌陷点辐射产生振动波,在空洞气泡的内破裂处将会产生高温和高压。

在本项研究中,最大机械振动频率为 20kHz 的 Branson 超声波用于粘土和增塑剂的插层和剥离工艺研究;一个标准的直径为 0.5in 的平头针被用做输出端 (约 40%),将水/粘土和甘油/粘土悬浮液分别在超声波下作用不同的时间,用来研究超声处理的影响效果。对于挤出工艺,首先将按比例配方放大的水与甘油 (1:1) 在很大的烧杯中用机械搅拌装置混合 2min,随后将蒙脱石钠加入并继续搅拌两分钟。将烧杯中的粘土/甘油/水混合体系在超声下作用 1h,由于超声波会产生热量,所以将整个体系进入冰水浴中以降低水和甘油的挥发。超声结束之后将混合体系称量 (误差约为 $\pm 1\%$),结果表明混合体系中只有非常少量的水分和甘油挥发。

利用 Brüker D8 衍射仪在 40kV、40mA、石墨 $\text{CuK}\alpha$ 辐射单色衍射仪的条件下进行 WAXS 测试。衍射图记录了由 1 ~ 25° 的 2ϕ 角度范围的变化,通过跟踪对应于粘土层间距的 d_{001} 间距的变化可以分析插层和剥离的发生程度。20° 时 2ϕ 的 d_{001} 层间距被用作内标并对所有的衍射图进行归一化分析,进而分析每个体系中粘土插层或剥离的比例。

纯净蒙脱石钠的 d_{001} 间距为 1.23nm,当在 100℃ 下经过 12h 处理之后该值降低到 1nm。将蒙脱石钠和水或甘油的乳液置于 WAXS 样品台后立即进行扫描,避免水分或甘油的挥发带来的影响。在水:粘土质量比例较低时 (4:1),由 WAXS 观察到在 3.5nm (图 11.3 和表 11.1) 处的衍射峰变宽,但其作用强度已经达到了最小,这是由于糊状体系中较高的粘度使超声分散存在一定的困难。随着水含量的进一步增加 (5:1),可以观察到体系中存在更强的作用力 (图 11.4 和表 11.1),经过超声处理 15min 后在 3.5 ~ 4nm 处出现了更宽的 WAXS 衍射峰。这种衍射峰的变宽表明在体系中存在不同状态的硅酸盐。当水与粘土的比例增加至 10:1 时,粘土的分散度得以提高且可以使超声波分散达到最佳的效果 (图 11.5 和表 11.1)。1.56nm 对应用粘土层间的两层水分子尺寸,经过 15min 处理之后,在 6.3nm 处观察到更高规整度的衍射峰;在经过 25min 处理之后,1.56nm 处的衍射峰仍然存在,表明并不是所有的粘土层都被分离,并且有大量的粘土的衍射峰介于 1.56 ~ 6.2nm (图 11.5)。

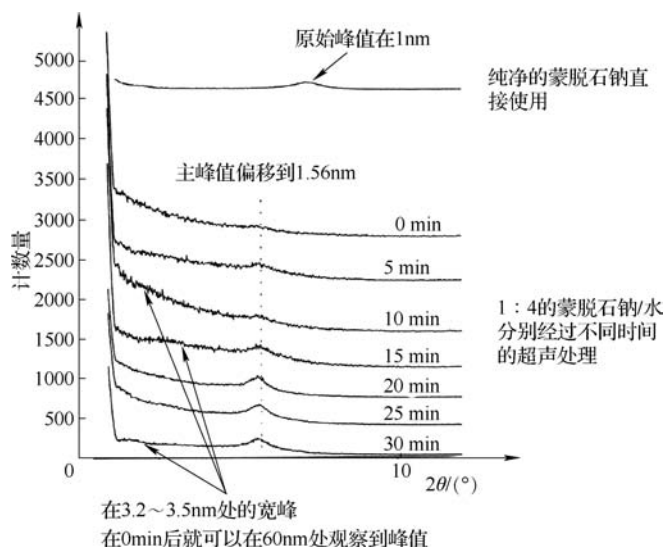


图 11.3 蒙脱石钠:水 (1:4) 混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图

表 11.1 各种比例的蒙脱石钠:水:甘油混合体系经超声波作用不同时间之后的 d_{001} 间距数据

超声 时间/min	1:4 (粘土:水)	1:5 (粘土:水)	1:10 (粘土:水)	1:10 (粘土:甘油)	1:10:10 (粘土:甘油:水)
0	15.7	15.6	15.5	18.3	18.3
5	15.45	15.609	15.538	18.3	54.4
10	15.65 和 32~35Å	32.585, 15.712	33, 15.49	18.3	63.9
15	15.7 和 32~35Å	32.585, 15.62	33, 15.568	38.5	在 55~65 之间变化
20	15.7	32, 15.5129	45~33 的宽峰, 15.7	41.1	在 55~65 之间变化
25	15.5	32, 15.58	46, 15.32	41.5	不可识别
30	达到 60Å 的宽峰, 15.6	—	62.16, 15.408	62	不可识别

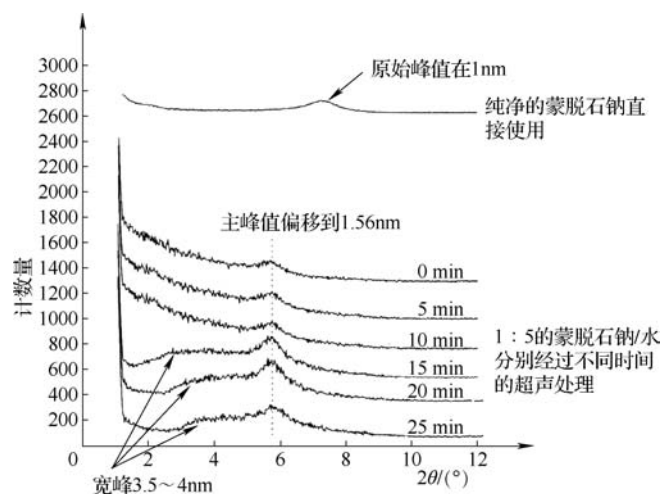


图 11.4 蒙脱石钠/水 (1:5) 混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图

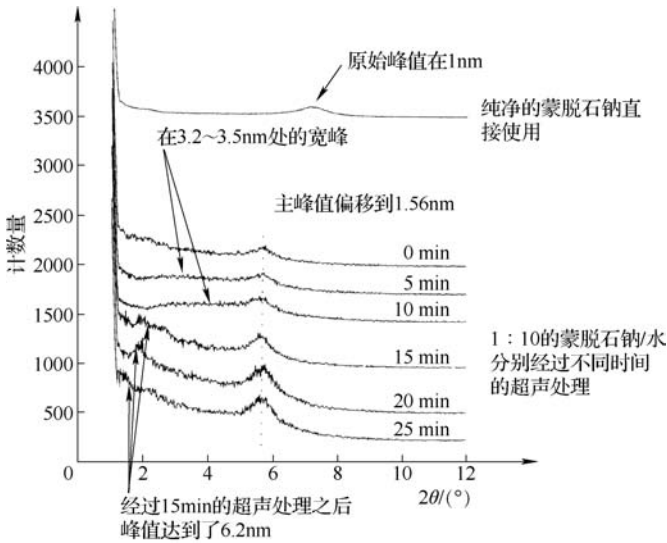


图 11.5 蒙脱石钠/水（1:10）混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图

图 11.6 给出了蒙脱石钠:甘油 = 1:10（质量比）的混合体系经过超声波作用不同时间后的衍射图，尽管甘油的插层使粘土层间距达到 1.83nm，但超声效果并不是非常理想。在经过 15min 的超声处理之后，在 3.8 ~ 6.2nm 之间观察到一些较小的衍射峰（表 11.1）。

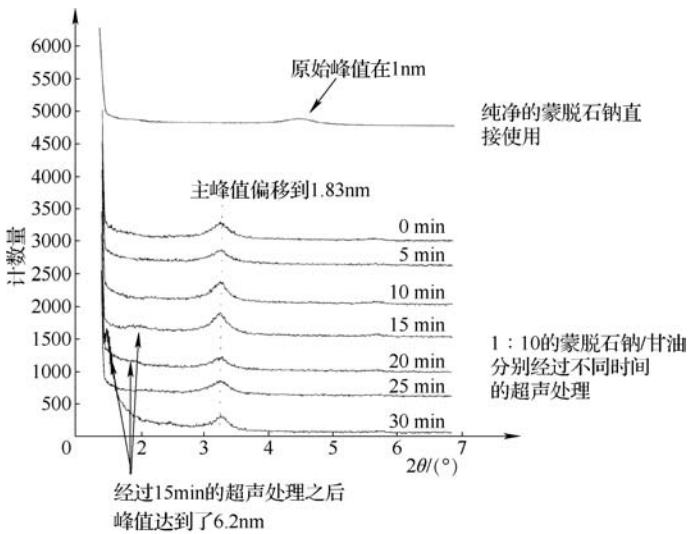


图 11.6 蒙脱石钠/甘油（1:10）混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图

图 11.7 给出了蒙脱石钠:甘油:水 = 1:10:10（质量比）混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图。初步混合之后发现在 1.83nm 处存在较宽的衍射峰，该

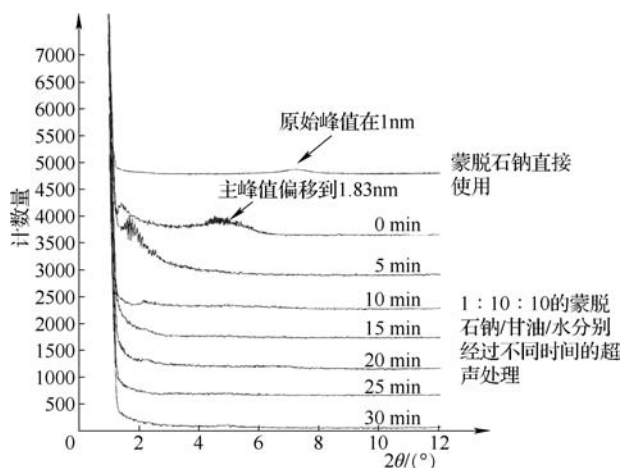


图 11.7 蒙脱石钠/甘油/水 (1:10:10) 混合体系经超声波作用不同时间之后的 WAXS 衍射图

值对应于粘土的层间距，且与蒙脱石钠:甘油体系的尖峰位置相同 (图 11.6)。衍射峰的变宽说明在粘土中存在不同的状态，一些粘土的层间距可以为 1.83nm，而另外一些的层间距可能在 1.56 ~ 1.99nm 之间。在经过 5min 的超声处理之后，在 1.83nm 处的宽峰消失且在 6.4nm 处出现了一个新的峰 (图 11.7 和表 11.1)。而经过超声处理 20min 之后，6.4nm 处的衍射峰仍旧存在，经过 25 ~ 30min 处理之后就无法再观察到任何衍射峰的存在，表明在该体系中的粘土离子达到了很好的分散或分离。

粘土的这种分散 (由 WAXS 衍射图观察) 机理可以解释为是由蒙脱石钠的钠离子与水或甘油的偶极子之间产生的作用力所致 (图 11.8)。这种机理解释也被其他的研究者所认可 (Wilhelm 等, 2003; Kozak 和 Domka, 2004)。

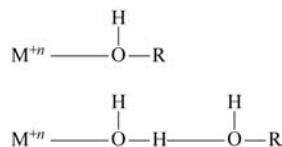


图 11.8 位于粘土层间的金属离子与水或甘油之间的偶极子作用力

11.3 蛋白质纳米复合粒子的挤出加工工艺

在本研究中应用到的材料包括水溶性蛋白质、甘油、蒙脱石钠和蒸馏水 (由 Aldrich 提供)。对于蛋白质配方，首先将 400g 的水与 400g 的甘油在大的圆底烧瓶中机械搅拌混合 2min，然后在 5min 内用 10L 规模的高速混炼机将该混合液逐滴加入 1200g 大豆蛋白中，然后用双螺杆挤出机在较高温度下 (140℃) 进行挤出。口模的宽度为 300nm，在三螺杆系统中将材料拉伸成为片材结构。根据拉伸速度的不同，片材的厚度在 0.15 ~ 0.35mm 之间变化。

对于蛋白质纳米复合材料配方，也将 400g 的水与 400g 的甘油在大的圆底烧瓶中用机械搅拌混合 2min，然后将 60g 蒙脱石钠加入。对于未处理系统，与纯蛋白质配

方类似,在挤出之前于5min内用10L规模的高速混炼机(HSM-10)将上述混合液逐滴加入1200g大豆蛋白中。对于超声处理系统,将上述混合溶液在点源超声设备中于冰浴环境中处理1h,在挤出之前于5min内将该混合液用10L规模的高速混炼机(HSM-10)将该混合液逐滴加入1200g大豆蛋白中。

11.4 蛋白质纳米复合粒子的微观结构和力学性能

评估粘土在纳米复合材料中分散度的主要工具是WAXS和TEM,所用到的WAXS设备为11.2节提到的Bruker D8衍射仪。通过观察对应于粘土层间距的 d_{001} 可以分析插层和剥离化的程度。在 $20^\circ 2\theta$ 处的 d_{001} 通常被用作内标对衍射图进行归一化分析,进而可以分析每一个粘土系统的比例变化。与WAXS相结合,TEM也是研究纳米复合材料非常有用的一个工具。通过TEM可以确定粘土粒子的分散程度,判断是以单个粒子还是以类晶团聚体存在,进而判断插层或剥离分散的可能。

由WAXS衍射图(图11.9)可以分析未处理蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠混合体系具有很宽范围的粘土构象,这是由于在衍射图中观察到很宽范围的衍射峰,该峰对应于1~6nm的粘土层间距。而经过超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠混合体系则具有完全不同的衍射图,宽的衍射峰已经消失,表明粘土剥离形成了纳米复合粒子。

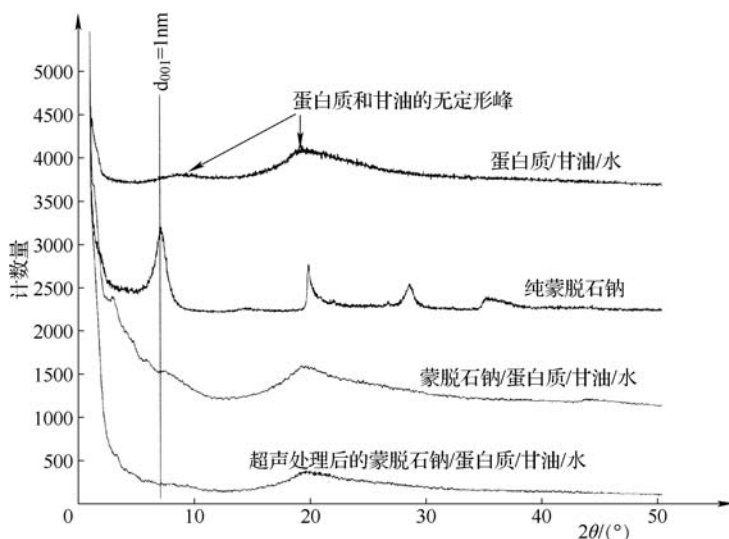


图 11.9 纯蛋白质/甘油, 纯蒙脱石钠以及制备得到的纳米复合薄膜材料的 WAXS 衍射图

TEM 样品在植入环氧树脂前经过四氧化锇交联处理,将样品在树脂中搅拌 24h 以促进树脂充分浸入样品,之后再于 60°C 下固化处理 24h。用 Ultracut E 超薄切片机在 0.05mm/s 的速度下将样品切成 $70\sim 90\text{nm}$ 的薄片,与片材挤出方向垂直的方位将薄片切开。使用 Jeol 100S TEM 在 100keV 下用 $25000\sim 100000$ 倍的放大倍数观察粘

土粒子的分散情况。

未经处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品的 TEM 图像与 WAXS 测试数据结果相一致 (图 11.10), 体系中存在一系列的粘土构象。在图 11.10 中, 可以看到很多宽度为 500nm, 长度为 1000nm 的团聚体, 同时含有一些硅酸盐胶体和一些颗粒硅酸盐。经超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品则具有完全不同的行为 (图 11.11), 体系中不再有较大的团聚体存在, 而只有一些较小的胶体结构存在, 其中剥离的硅酸盐片层成为体系的主要组成结构。这种主要的剥离结构与 WAXS 测试结果一致, 没有观察到很清晰的对应于特定硅酸盐片层间距的衍射峰 (图 11.9)。

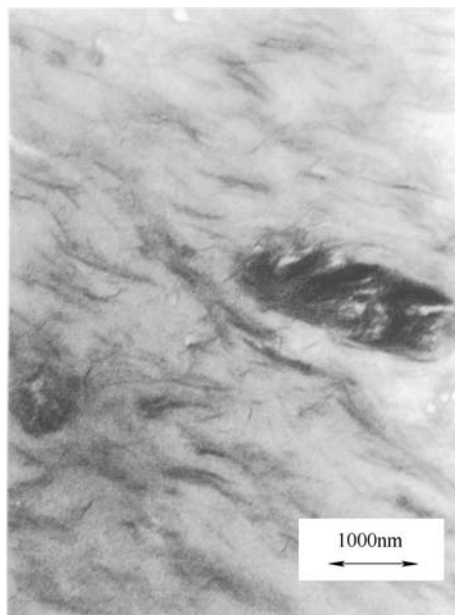


图 11.10 未处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品的 TEM 图像



图 11.11 处理后的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品的 TEM 图像

利用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DMA 测定蛋白质矩形样品的正弦振荡张力变化, 进而对其动态力学性能进行研究。将样品切割成 $20\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的矩形条, 其长度方向平行于挤出片材的流出方向。为了降低增塑剂的挥发, 将样品表面涂布一层硅油。在 $-100 \sim 130^\circ\text{C}$ 的范围内以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率对蛋白质样品进行扫描。通过对动态机械热性能谱图在 1Hz 的最大 $\tan\delta$ 值进行分析, 可以确定样品的玻璃化转变温度, 通过分析较小的 $\tan\delta$ 值可以确定样品的二级转变。各组实验都进行重复试验以确保实验结果的一致性。图 11.12 给出了纯蛋白质、未经处理的纳米复合材料和处理后的纳米复合材料的 DMA $\tan\delta$ 曲线图。纯蛋白质/甘油/水混合体系在 108.5°C 处具有一个单一的玻璃化转变温度, 其二级松弛位于 -52.0°C , 这可能归因于水化大豆蛋白质侧链的运动或前面所述的主链的曲轴运动 (Zhang 等, 2001; Baschek 等, 1999)。

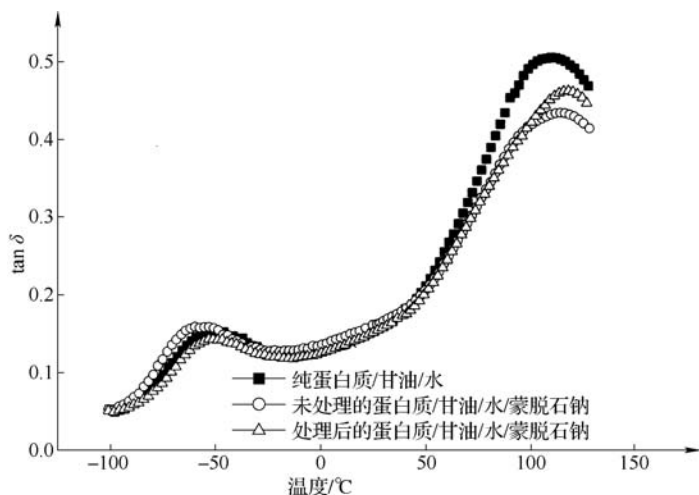


图 11.12 纯蛋白质、未经处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的 DMA $\tan \delta$ 曲线图

未处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品在 112.5°C 处也具有一个单一的玻璃化转变温度，该温度较前面纯净蛋白质的玻璃化转变温度稍高一些，这可能是由于蛋白质分子链的运动受到了分散粘土的限制。该体系的二级松弛位于 -55°C，稍低于前面纯蛋白质的 -52°C。二级松弛的变低可能是由于体系中较大的粘土团聚体干扰了蛋白质侧链的运动 (Zhang 等, 2001)。

处理过的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品在 118.0°C 处也具有一个单一的玻璃化转变温度，要比未处理的纳米复合材料高 5.5°C，这可能是由于体系中主要成分的剥离硅酸盐限制了蛋白质分子链的运动。该体系的二级松弛位于 -55°C，稍低于前面纯蛋白质的 -52°C，与纯蛋白质的二级松弛类似，表明高度分散的粘土粒子对蛋白质侧链的运动或主链的曲轴运动没有太大的影响 (Zhang 等, 2001)。在上述三个体系中 (图 11.12)，在 0°C 附近都观察到了较宽的转变，可能对应于体系的冰溶温度 (Zhang 等, 2001)。然而，由于蛋白质其他较强转变的叠加，使得该处的转变温度不能清晰地分辨。

通过对纯蛋白质、未处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的储能模量随着温度由 -100°C 到 130°C (图 11.13) 的变化趋势分析，结果表明经超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品在整个温度范围内都具有很高的储能模量。在 25°C 时，纯蛋白质/甘油/水体系的储能模量为 500MPa，类似于 Sue 等 (1997) 观察到的塑化大豆塑料的储能模量。未处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品在 25°C 时也具有类似的储能模量 (约 500MPa)，而经超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品的储能模量则达到了 1200MPa，进一步证明了剥离粘土粒子的结构性能关系。

利用差示扫描量热仪 (Perkin-Elmer DSC-7) 在扫描模式下于氮气气氛中测定了样品的玻璃化转变温度 (T_{gs})，用高纯度的钢 (转变点为 156.61°C，转变能为 28.45J/g) 和锌 (转变点为 419.97°C) 标样对体系的温度和焓进行了校正。利用空

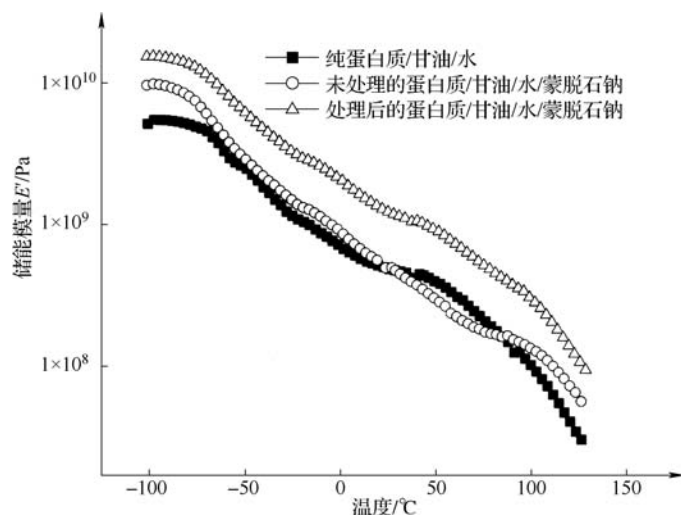


图 11.13 纯蛋白质、未处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的扫描 DMA 测试中储能模量 E 和温度的曲线图

铝坩埚在实验温度范围内进行扫描并作为基线，然后在同样的条件下对样品进行扫描。将约 10mg 的蛋白质样品密封在铝坩埚内，并在 $-35 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围内进行扫描，扫描速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时用中点方法对样品的 T_g 进行分析确定。结果表明，DSC 得到的 T_g 与由 DMA 测定的 $\text{Tan}\delta$ 最大值具有类似的变化趋势（图 11.14）。

纯蛋白质/甘油/水体系的玻璃化转变温度为 51°C ，未处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠体系的具有稍高的玻璃化转变温度（ 52.5°C ），超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠体系的玻璃化转变温度为 58°C 。尽管与 DMA 的测定结果具有类似的趋势，但由 DSC 测得的玻璃化转变温度明显要比前者低。这可能是由于在 DSC 中测定 T_g 时采用了较高的升温速率（ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，而 DMA 中的升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），同时所有的样品都具有很宽的转变温度。另外，在 DMA 测试样品拉伸过程中会引起水的损失，进而降低蛋白质分子链的运动能力，由此使玻璃化转变温度有所偏高。为了证明这种假设，将样品在平行板中进行压缩测试，结果表明在压缩测试和拉伸测试中都存在水分的损失现象。尽管在所有 DMA 扫描测试中都存在甘

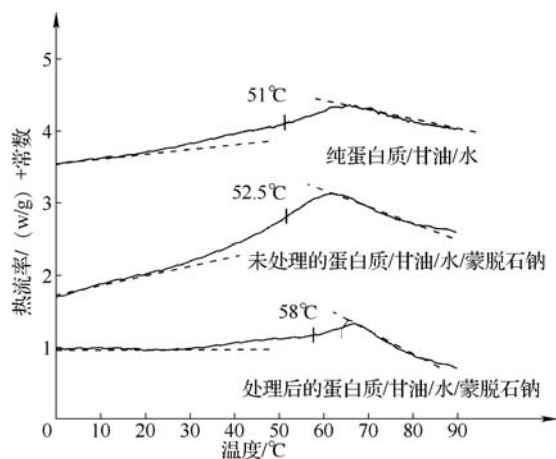


图 11.14 纯蛋白质、未处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的 DSC 曲线图（扫描速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）

油或水分的损失，但将硅油涂布在拉伸样品的表面可以非常有效地降低甘油/水的损失。这也可以由 DMA 完全扫描结束之后样品的脆性特征得以证明。

改性纳米复合材料在力学性能方面较大的改善，特别明显的是，超声处理样品的弹性模量有非常大的提高。根据 ASTM 638，利用载有 1kN 测压元件的 United Testing Rig STM10 对样品的力学性能进行测试，测试速率为 10mm/min，每个样品系列都取平均 7 个样品进行测试。图 11.15 给出了与纯蛋白质/甘油/水体系的力学性能变化对比结果。可以看到，在力学性能中提高最大的是弹性模量，特别是对于超声处理的样品，较纯蛋白质/甘油/水体系的有 84% 的提高。表 11.2 列出了力学性能的测试结果，对于两种纳米蛋白质复合材料，拉伸强度都有明显的提高；对于未处理和超声处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠样品，拉伸强度分别提高 23% 和 47%。正是将较硬的硅酸盐嵌入聚合物中，即适度降低了纳米复合材料的断裂伸长率。

表 11.2 纯蛋白质/甘油/水、未处理蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠和超声处理后的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠的力学性能

	弹性模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率 (%)
纯净蛋白质/甘油/水	531 (49)	12.5 (0.87)	29.87 (4.23)
未处理的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠	774.5 (42)	15.34 (1.13)	27.4 (4.5)
超声处理后的蛋白质/甘油/水/蒙脱石钠	979 (60)	18.38 (0.94)	24.86 (3.1)

注：括号内数据为标准偏差平均值，由 7 个样品的测试数据计算得到。

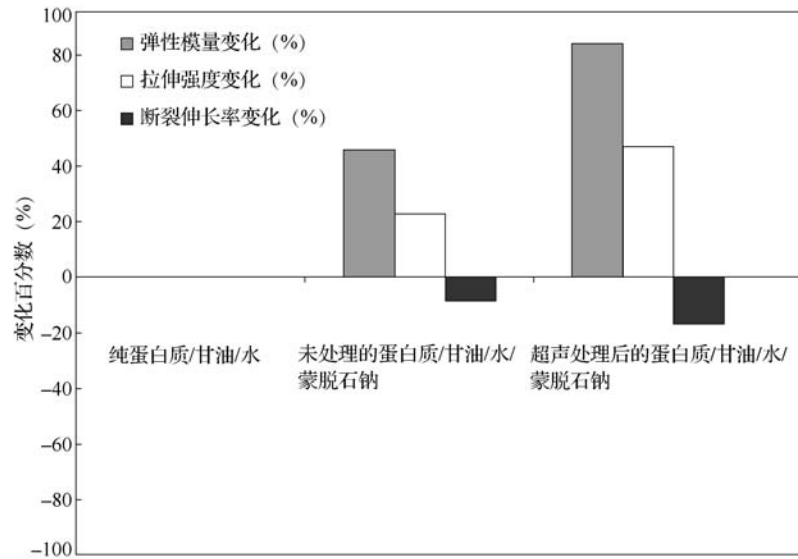


图 11.15 纯蛋白质、未处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的力学性能变化对比结果
(注：在 10mm/min 条件下对 7 个样品进行测试并取平均值)

利用 Perkin Elmer 热重分析仪 (TGA) 对蛋白质样品的热行为进行了测试, 扫描速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 并且可以分析在挤出过程和室温下老化 2 周后样品中甘油或水分的变化。如图 11.16 所示, 可以看到在类似的温度扫描区间, 样品间的质量变化没有太大的差别。可以判断, 未处理的纳米复合材料具有较低的含水量, 且在扫描过程中要比其他系列样品损失较多的水分, 然而 2% 的变化可以归于系统误差。TGA 的测试结果也验证了之前力学性能测试结果的准确性, 即这些样品中水和甘油含量的变化能够对其力学性能产生较大的作用。

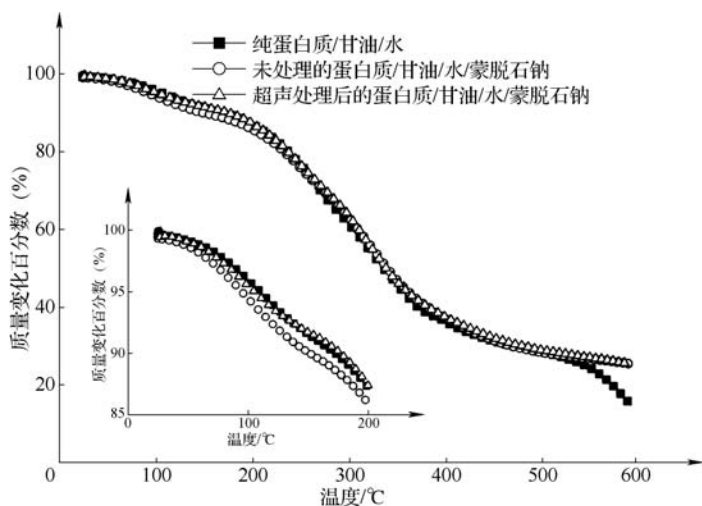


图 11.16 纯蛋白质、未处理纳米复合材料和处理后纳米复合材料的 TGA 测试结果

11.5 总结

在本章的研究中, 利用新型的熔融共混技术成功制备了蛋白质基纳米复合材料。在该共混体系中, 未改性蒙脱石钠的甘油或水溶液首先用高强超声处理; 然后将该混合溶液加入分离的大豆蛋白质中并在挤出机中进行加工处理。由 TEM 和 WAXS 测试可知, 超声处理的纳米复合材料具有剥离的硅酸盐结构, 且弹性模量和拉伸强度分别有 84% 和 47% 的提高 (与纯蛋白质/甘油/水体系相比)。根据 DMA 曲线中的 $\tan\delta$ 最大值, 可以测得超声处理后蛋白质纳米复合材料的玻璃化转变温度为 118.5°C , 比纯蛋白质/甘油/水体系高 9.5°C , 且处理后的纳米复合材料薄膜具有很好的均一性和透明性。

研究结果表明, 超声能量可以促进未改性蒙脱石粘土的插层和剥离。当蛋白质与增塑剂以特定的方式进行熔融共混之后可以制备生物降解聚合物薄膜, 并使材料的热性能和力学性能得到很大程度的改善。不利用化学改性就可以对粘土进行完全的剥离, 这在节约资源和生物降解方面都具有重要的意义。对硅酸盐表面的复杂修饰或在聚合物基质中进行接枝都将具有很高的成本, 而且向硅酸盐或聚合物基质上

引入化学基团将会对这些材料的完全降解能力和安全性产生负面影响。

这种洁净的技术对于未来生物降解蛋白质纳米复合材料的应用具有重要的意义,包括生物医药和更多的工业应用,如环境友好性包装材料。通过不同的处理方法或纳米粘土的添加可以对蛋白质纳米复合材料的热性能和力学性能进行调控。未来在该领域中的研究可能包括纳米粘土的分散度对天然聚合物降解速率的影响。研究和控制生物降解包装材料的降解速率具有非常重要的意义,因为由此可以确定生物降解产品的有效期和包装材料开始降解的时间。

11.6 参考文献

- [1] Achouri, A., Zhang, W. and Shiying, X. (1999) Enzymatic hydrolysis of soy protein isolate and effect of succinylation on the functional properties of resulting protein hydrolysates. *Food Research International* 31 (9): 617–623.
- [2] Alexandre, M. and Dubois, P. (2000) Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 28 (1–2): 1–63.
- [3] Artzi, N., Nir, Y., Narkis, M. and Siegmann, A. (2002) Melt blending of ethylene-vinyl alcohol copolymer/clay nanocomposites: Effect of the clay type and processing conditions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40 (16): 1741–1753.
- [4] Baschek, G., Hartwig, G. and Zahradnik, F. (1999) Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer* 40 (12): 3433–3441.
- [5] Bejosano, F.P. and Corke, H. (1999) Properties of protein concentrates and hydrolysates from *Amaranthus* and Buckwheat. *Industrial Crops and Products* 10 (3): 175–183.
- [6] Chandra, R. and Rustgi, R. (1998) Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science* 23 (7): 1273–1335.
- [7] Cho, S.Y. and Rhee, C. (2002) Sorption Characteristics of Soy Protein Films and their Relation to Mechanical Properties. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie* 35 (2): 151–157.
- [8] Fischer, H. (2003) Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C* 23 (6–8): 763–772.
- [9] Fischer, H. and Fischer, S. (2001) *Biodegradable thermoplastic material*. WO 01/68762 A1.
- [10] Giannelis, E.P. (1998) Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry* 12 (10–11): 675–680.
- [11] Gross, R.A. and Kalra, B. (2002) Biodegradable Polymers for the Environment. *Science* 297 (5582): 803–807.
- [12] Gueguen, J., Viroben, G., Noireaux, P. and Subirade, M. (1998) Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins. *Industrial Crops and Products* 7 (2–3): 149–157.
- [13] Iwanami, T. and Uemura, T. (1993) Properties and applications of starch based biodegradable polymer ‘mater-bi’. *Kobunshi Ronbunshu/Japanese Journal of Polymer Science and Technology* 50 (10): 767–774.
- [14] Jana, T., Roy, B.C. and Maiti, S. (2001) Biodegradable Film 6. Modification of the film for controlled release of insecticides. *European Polymer Journal* 37: 861–864.
- [15] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and

- Kamigaito, O. (1993) Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 8 (5): 1185–1189.
- [16] Kozak, M. and Domka, L. (2004) Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2-3): 441–445.
- [17] Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, I.K. and Mattiason, B. (2002) Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial Crops and Products* 16 (3): 155–172.
- [18] LeBaron, P.C., Wang, Z. and Pinnavaia, T.J. (1999) Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science* 15 (1-2): 11–29.
- [19] Liao, Y., Wang, Q. and Xia, H. (2001) Preparation of poly(butyl methacrylate)/gamma-Al₂O₃ nanocomposites via ultrasonic irradiation. *Polymer International* 50 (2): 207–212.
- [20] Ma, Z., Morgan, D.P., Felts, D. and Michailides, T.J. (2002) Sensitivity of *Botryosphaeria dothidea* from California pistachio to tebuconazole. *Crop Protection* 21 (9): 829–835.
- [21] McGrath, K. and Kaplan, D. (1997) Protein-Based Materials. In: Sadat-Aalae, D., (ed.) *Chemical Synthesis of Peptides and Polypeptides*, pp. 3–37. Boston: Birkhauser.
- [22] Mezgheni, E., Vachon, C. and Lacroix, M. (2000) Bacterial use of biofilms cross-linked by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 58 (2): 203–205.
- [23] Mohanty, A.K., Misra, M. and Hinrichsen, G. (2000) Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering* 276–277 (1): 1–24.
- [24] Okamoto, M., Morita, S., Taguchi, H., Kim, Y.H., Kotaka, T. and Tateyama, H. (2000) Synthesis and structure of smectic clay/poly(methyl methacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via *in situ* intercalative polymerization. *Polymer* 41 (10): 3887–3890.
- [25] Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F. and Rigal, L. (2003) Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *Industrial Crops and Products* 18 (2): 91–100.
- [26] Otaigbe, J.U., Goel, H., Babcock, T. and Jane, J. (1999) Processability and properties of biodegradable plastics made from agricultural biopolymers. *Journal of Elastomers and Plastics* 31 (1): 56–71.
- [27] Paetau, I., Chen, C.-Z. and Jane, J. (1994) Biodegradable plastic made from soybean products. 1. Effect of preparation and processing on mechanical properties and water absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (7): 1821–1827.
- [28] Park, H.-M., Li, X., Jin, C.-Z., Park, C.-Y., Cho, W.-J. and Ha, C.-S. (2002) Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids. *Macromolecular Materials and Engineering* 287 (8): 553–558.
- [29] Park, H.-M., Lee, W.-K., Park, C.-Y., Cho, W.-J. and Ha, C.-S. (2003) Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science* 38 (5): 909–915.
- [30] Salmoral, E.M., Gonzalez, M.E., Mariscal, M.P. and Medina, L.F. (2000a) Comparison of chickpea and soy protein isolate and whole flour as Biodegradable Plastics. *Industrial Crops and Products* 11: 227–236.
- [31] Shen, Z., Simon, G.P. and Cheng, Y.-B. (2002) Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43 (15): 4251–4260.
- [32] Singh, J. and Singh, N. (2003) Studies on the morphological and rheological properties of granular cold water soluble corn and potato starches. *Food Hydrocolloids* 17 (1): 63–72.

- [33] Sinha Ray, S. and Okamoto, M. (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28 (11): 1539–1641.
- [34] Sue, H.-J., Wang, S. and Jane, J.-L. (1997) Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics. *Polymer* 38 (20): 5035–5040.
- [35] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. (1993) Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 8 (5): 1179–1184.
- [36] Vaia, R.A. and Giannelis, E.P. (1997) Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* 30 (25): 8000–8009.
- [37] Vaz, C.M., Mano, J.F., Fossen, M., Van Tuil, R.F., De Graaf, L.A., Reis, R.L. and Cunha, A.M. (2002) Mechanical, dynamic-mechanical, and thermal properties of soy protein based thermoplastics with potential biomedical applications. *Journal of Macromolecular Science – Physics* 41 (1): 33–46.
- [38] Vaz, C.M., De Graaf, L.A., Reis, R.L. and Cunha, A.M. (2003) Effect of crosslinking, thermal treatment and UV irradiation on the mechanical properties and *in vitro* degradation behavior of several natural proteins aimed to be used in the biomedical field. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14 (9): 789–796.
- [39] Wilhelm, H.-M., Sierakowski, M.-R., Souza, G.P. and Wypych, F. (2003) Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers* 52 (2): 101–110.
- [40] Yu, L. and Christie, G. (2001) Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers* 46 (2): 179–184.
- [41] Yu, L., Christov, V., Christie, G., Beh, H., Smyth, R., Gray, J., Dutt, U., Harvey, T., Do, M., Halley, P. and Lonergan, G. (1998) Mechanical Properties and Microstructures of PLA/Thermoplastic Starch Blends. *Proceedings of the 37th IUPAC International Symposium on Macromolecules* 420 (Abstract).
- [42] Yu, L., Christie, G., Beh, H. and McAuley, J. (1999) Processing and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch. *Proceedings of the 6th Polymer Conference, Guangzhou* 476 (Abstract).
- [43] Zhang, J., Mungara, P. and Jane, J. (2001) Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets. *Polymer* 42 (6): 2569–2578.

第三部分

生物降解聚合
物材料的性能
和降解机理

第 12 章 环境友好性生物降解塑料的标准规定

G Scott, Aston University, UK

12.1 标准的重要性

自 19 世纪 70 年代起，人们开始意识到日益增加的塑料垃圾带来了严重的环境问题，很多研究机构开展了环境可接受包装材料的研究项目。由于当时的技术原因，包装材料主要是合成聚合物，如聚烯烃、聚苯乙烯以及少量的聚氯乙烯。由于其耐水和耐微生物性能，这些商业化材料具有比纸产品更大的优势，其生产过程具有较低的污染^[1-3]，且产品的性能也得到了深入研究^[4]。作为食品包装材料，这些聚合物具有非常明显的价格优势。解决这些塑料包装垃圾所带来问题的第一个办法就是对这些商业化塑料进行改性，其中有三种改性聚烯烃塑料。

12.1.1 光化学不稳定性（光降解性）聚合物

光化学家已经发现聚烯烃在环境温度下形成的酮可以进行光解发生 C-CO-C 的断裂^[5]，工业化学家也发现很容易制备得到酮改性聚烯烃，例如可以由乙烯和一氧化碳共聚得到^[6]。Toronto 大学的 J. E. Guillet 等详细研究了这类化学反应，通过对传统商业化单体的共聚合制备了各种羰基修饰的聚合物，特别是含羰基的聚乙烯和聚苯乙烯。Guillet 的研究结果表明，这些聚合物在羰基连接处发生链的断裂并产生低分子质量的产品（图 12.1），在 19 世纪 70 年代已经以“Ecolyte”为商品名进行了商业化生产^[5]。他们还研究了“Ecolyte”聚苯乙烯的光降解过程，结果表明这类聚苯乙烯材料不同于生物测定学中的矿化聚苯乙烯^[1]。

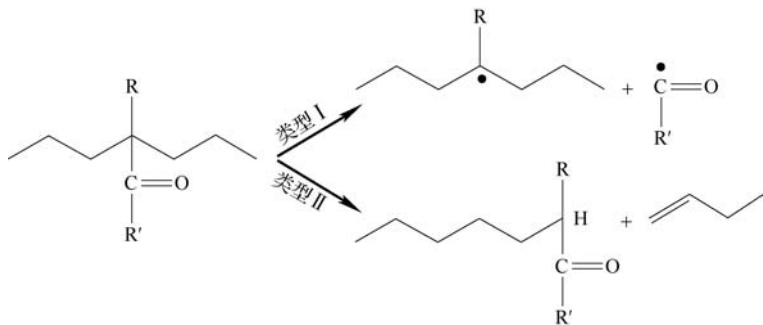


图 12.1 光降解性聚合物

12.1.2 增强氧化性聚合物

在研究聚烯烃的环境降解过程中, Scott 等^[7,8]发现在过渡金属存在下的加速过氧化过程使聚烯烃的户外稳定性有所降低(图 12.2)。在加工过程中或暴露于户外时,过渡金属催化的过氧化反应往往不能控制,因此这些过氧化反应不具有太大的应用价值,除非通过加入合适的抗氧剂对过氧化物的形成进行控制^[8]。

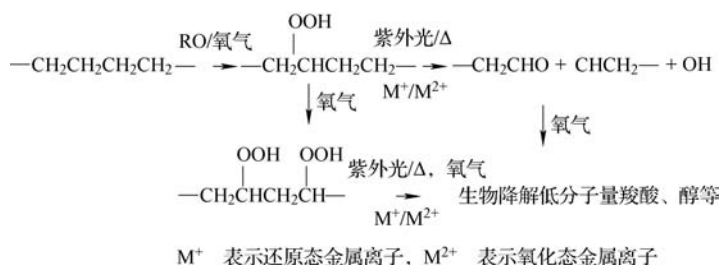


图 12.2 PE 过渡金属离子过氧化过程中过氧化物的形成

很多过渡金属通过催化过氧化物的形成和分解反应来加速聚合物链的氧化降解进程^[8,9]。典型的是,钴催化碳氢化合物的氧化反应可以应用于由对二甲苯到对二苯甲酸的工业生产^[10]。这些过氧化反应也可以加速聚合物分子链断裂为较小的片段,但这些反应也可以被金属减活剂有效地抑制(图 12.2)^[8,11]。很多抗氧剂都具有一些抑制效果,其中过氧化物分解剂是最有效的一种,它可以通过离子反应将产生的过氧化物立即除去^[9,12-14]。减活过渡金属离子是农用地膜 Scott-Gilead (SG) 系统的主要成分,其配体也往往是过氧化物的分解剂,这部分内容将在第 17 章进行详细介绍。芬兰的 Amerplast 于 1975 年成功开发了环境友好型可降解手提袋,之后以色列的 Plastopil 开发了农用地膜材料 Plastor SG^[15],意大利的 Enichem^[16]和美国的 Plastigone 开发了包装和农用材料。

以色列农用地膜的研究先锋——Plastopil 公司在野外开展了农用地膜的研究实验,结果表明在 6 个月之内就可以产生氧化微粒残留物,即使在北方的气候环境中,氧化聚合物也可以很容易地在土壤中发生生物降解^[7]。这种技术已经在各种农业应用中得到推广,特别是农用地膜已经应用了近二十年的时间,这些内容也将在第 17 章进行详细介绍。商业化塑料的降解速率是由非生物过程控制的,过氧化剂改性聚合物具有与通常塑料相似的制备和使用过程,但其在农作物收获之前就可以迅速裂解^[17,18],随后的研究也表明过氧化离子可以在生物环境中迅速发生生物降解(参见 12.5 节)。

12.1.3 淀粉填充聚乙烯复合材料

淀粉填充聚乙烯较未改性 PE 具有非常大的技术优势,继 Brunel 大学对这些材料研究之后,Griffin 等将这种工艺授权给 Coloroll 的一个墙纸生产商^[19]。这种产品引起了北美一些淀粉生产商的注意,他们认为这是一个利用产量巨大的玉米淀粉的一个好机会。同时,他们还认为少量淀粉的存在将引发淀粉-聚乙烯混合物的生物降解。

实际上并非如此, Griffin 随后利用过渡金属离子对材料进行改性, 使得这些产品在环境中具有一定的生物同化速率。

12.1.4 标准与规定

在 19 世纪 80 年代, 人们认为将天然生物降解聚合物与聚乙烯共混可以使材料具备生物降解性能, 这种想法显然有些过于单纯。这种论断还导致了绿色和平组织的强烈反对。特殊的是, 绿色和平组织则提出了一种更为简单的观点, 他们认为只有生物聚合物才具有真正意义的降解性。下面是绿色和平组织一些代表性论点^[20]: 由于石油基化学产品不是生物进化的结果, 活的生命(如酶)可以将这些材料裂解成各种组分, 并将其同化进入生物循环圈。

人们做出上述论断的前提是: 只要没有被燃烧, 任何塑料仍旧和我们在一起。这种推理忽略了所有聚合物的同化涉及到的厌氧和喜氧环境, 且无论是天然材料和合成材料。因此, 疏水性碳氢聚合物如聚异戊二烯和聚丁二烯只有暴露在环境中才能发生降解, 且过氧化反应生成的低相对分子质量产品可以维持微生物的生长。与聚烯烃生物降解相关的内容将在 12.4 节进行深入介绍。

对于由淀粉填充聚烯烃的生产公司制备的环境友好性包装材料, 消费者们也提出了一些意见, 进而导致美国 Attorney General 的研究小组在 19 世纪 80 年代对此进行了调查。最终也使绿色报告得以发表^[21], 该报告提供了降解聚合物的一些基本标准。该报告的主要内容摘录如下^[22]。

- 1) 如果对聚合物的降解条件没有描述清楚, 那么该类降解聚合物的广告将是违法的。
- 2) 降解塑料必须与现有的垃圾处理系统相容。
- 3) 应该开展降解聚合物对环境影响的相关研究。
- 4) 确立聚合物降解的测试方法和相关规定。

12.2 生物聚合物

微生物可以制备聚羟基丁酸酯聚合物并将其作为一种食物的储存方式^[23]。这种生物合成工艺由 ICI 于 1983 年发现^[24], 且 PHB 可以改性得到具有特定性能的材料 Biopol。尽管 Biopol 作为商业化塑料并不经济, 但对这种生物合成聚合物工艺的初步探索开启了人们对提高生物合成工艺经济效益^[25]和改性聚合物的巨大的研究兴趣^[26]。

作为一种商业化塑料的潜在替代品, 人们尝试由石油化工技术合成脂肪聚酯, 并将其作为绿色产品的替代物。根据绿色和平组织的定义, 这并不完全符合绿色的定义, 这是由于这些聚合物的合成涉及中间产物的制备, 但是这些聚合物要比其他石油基聚合物具有更好的生物降解性能。将生物降解合成聚合物或增塑剂加入胶化淀粉中^[27], 通过对淀粉进行改性可以制备环境友好性塑料。但该混合材料较石油资源制备得到的生物降解聚合物的生态优势仍需进一步的深入研究^[2,28]。

12.3 塑料的回收利用

在现代的垃圾管理系统中，主要目标不仅仅是将废弃塑料处理成为无害性垃圾，并且还要将这些垃圾回收利用。欧洲垃圾管理方针将回收利用定义如下^[29]：有机物质的回收利用就是将其作为燃料产生新的能量，并利于农业和生态环境的改善，包括堆肥处理和其他生物工艺。

12.3.1 回收标准

包装塑料可以在各种环境中发生降解^[22]。原则上，一些地方政府鼓励部分塑料器件可以重新利用，由此将需要对这些废弃物进行收集和处理，但是在收集和清洗的过程中还会涉及到能量的消耗，进而使人们权衡塑料回收利用的价值问题^[3,29-31]。公众最为关心的是回收材料的力学性能，因为如果其力学性能也可以达到回收的要求，那么生态系统将具有非常好的可持续性。实际上，如果可以降低石油类资源的使用，就可以认为塑料的再加工工艺具有可持续性^[29-31]。这只是针对于干净均一的可以用作工业原料的垃圾，但对于已污染的混合塑料特别是由各地农村收集的废弃塑料并不适用^[28]。而且，再加工工艺本身也需要很大的能量消耗，混合垃圾的再加工也不具有生态和技术优势。另一方面，混合塑料中的碳氢成分具有很高的燃料价值，例如聚乙烯具有与其制备原料石油相同的热量值^[32]。因此，由石油资源制备得到的聚烯烃可以再次作为燃料，燃烧后产生能量^[28,29]。

12.3.2 生物活性环境中的回收利用

生物降解塑料可以在下列任意生物活性环境中发生降解^[22]。

- 1) 内陆的水流、污水系统和海洋。
- 2) 堆肥系统。
- 3) 垃圾堆或土壤中。
- 4) 掩埋环境。

并且，每种降解工艺都需要不同的生物降解时间^[22]（图 12.3，G. Scott，

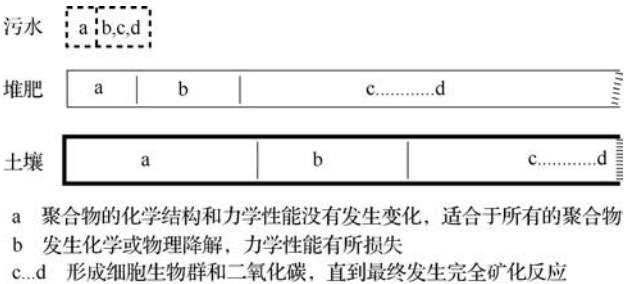


图 12.3 聚合物在不同的环境中发生生物降解所需要的时间尺度

Polymers and the Environment, Royal Society of Chemistry, 1999, p.121.)。

在污水系统、河流或大海中,塑料的断裂或降解需要具有很快的速度,通常为几个星期的时间,这样就可以确保不会产生对人类和其他动物有害的塑料残留物的堆积。相比较而言,为了在工业堆肥处理中回收得到肥料,就需要特意将塑料处理成粒状碎片,这与堆肥过程中正常的化肥微生物群数量是完全不同的。同时,为了避免温室二氧化碳的形成和保留碳质微生物的优点,生物同化往往需要一年以上的的时间。地面上的塑料发生降解是其自身的一种功能,如聚乙烯农用地膜(参见第17章);或者是需要将塑料进行粉碎并使其在太阳光照下发生快速过氧化反应,例如包装垃圾等。然而,对于自然界的木质纤维素,其残留物可以最终被消化为细胞微生物或在实验室测试中发生矿化。如果这些成分在土壤中不会堆积,那么时间概念对于这些具有较慢降解过程的自然界垃圾没有太大的意义^[22,28]。最终,掩埋将成为生物降解材料的处理方法^[29],即使在发达国家,很多家庭垃圾也是被掩埋处理并使其最终发生生物降解。该过程可以通过将塑料垃圾粉碎得以加速,或者在焚烧之后将残留碎片进行掩埋处理,最终的降解速率并没有太大的实际意义。

需要注意的是,家庭或工业塑料包装垃圾往往以一种或多种上述处理方法发生降解。因此,很多产品除了可以用传统的加工设备进行制备之外,如果这些产品在收集回收之后还可以再进行机械加工和堆肥处理,或者在这些塑料产品被有意或无意地抛弃之后,它们还将会发生光降解。实际上,只有非常少量的聚合物可以满足上述条件。与商业化的合成塑料不同,生物塑料往往具有热不稳定性。在现代的聚合物工艺较高的再加工温度下,这些生物塑料易于发生焦化或解聚^[26]。另一方面,合成聚烯烃由于其特定的链结构和抗氧剂的存在,使其能够耐受再加工工艺条件^[14]。它们还可以裂解为燃料或单体,由于其较高的碳含量,这些塑料在焚烧之后要比生物塑料具有更高的回收能量。

12.4 聚合物的生物降解机理

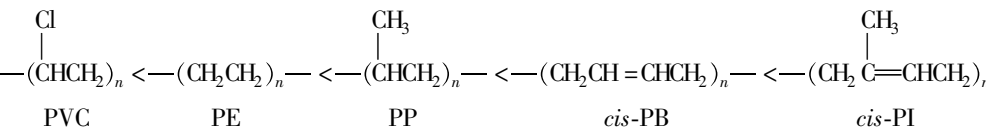
许多生物聚合物不能快速地发生生物降解,例如天然橡胶、石蜡、树脂和木质纤维素转化为二氧化碳都具有相对较慢的速度。尽管如此,人们往往误认为天然和合成聚合物都不具有生物降解性能,这些聚合物在水溶液矿化测试中(例如 Sturm 测试)^[33]都与纤维素具有不同的降解时间。根据环境仿生测试条件,很多天然聚合物垃圾都没有被归类为生物降解材料。木材、小嫩枝和茎秆是主要的木质纤维素材料,其中的木质素和纤维素都具有非常低的降解速率^[9]。实际上,很难在自然界中找到很纯的纤维素,纤维素通常与木质素结合在一起,进而使得材料的降解速率降低。由于木质素成分的存在,使得木质纤维素的矿化过程也偏离了线性关系^[9]。研究结果已经表明,茎秆的矿化过程大概需要10年的时间^[34],在生态环境中一些木材种类在被砍伐之后大概需要上百年的时间才能消失^[22]。因此,根据生物测试实验的时效性,这些自然界中丰富的材料也被认为不具有生物降解。

12.4.1 水合生物降解

自然界的多糖聚合物和很多缩合合成聚合物在酶的催化下通过水解过程可以使相对分子质量降低。对于多糖聚合物，其降解产生的糖分可以被环境中的微生物消化吸收并形成细胞微生物体和二氧化碳。其中，前者可以作为新生植物生长的苗床，而后者则通过环境中的光合作用促进新的微生物生长。对于聚酯，如聚羟基烷酸酯和聚己内酯，水解过程生成的低相对分子质量二元酸、二元碱和羟基酸还要被生物体同化吸收^[35,36]。

12.4.2 氧化生物降解

与水合生物降解聚合物不同，碳氢聚合物具有一定的耐水性且不能进行水解或水合生物降解，但这些聚合物可以在堆肥温度或环境温度光照下通过过氧化反应发生相对分子质量的降低^[9,37]。由此就可以形成小相对分子质量的生物同化分子，或者类似于水合生物降解聚合物的降解可以产生特定结构的产物^[14]。聚合物的结构对氧化生物降解过程的影响较小，而在生产过程中为提高材料的耐用性加入的抗氧化剂对其降解却有非常大的影响。重要的是，氧化降解聚合物的生物降解过程直接与非生物过氧化反应密切相关。因此，聚二烯橡胶是最易发生生物降解的聚合物，而氯代聚合物（如聚氯乙烯）则具有最慢的生物降解过程，具体如下：



Ikram 等的研究表明^[38]，在 25℃ 的正常土壤中，经过 4 周，天然橡胶手套的厚度降低了 54%，48 周之后其厚度降低了 94%。另一方面，硝基或氯丁橡胶在经过同样的时间之后，没有发生明显的质量损失，塑化聚氯乙烯由于塑化剂的生物降解也只有 11.6% 的质量损失。他们的研究结果还表明（表 12.1），材料的质量损失速率很大程度上依赖于土壤中养分的含量^[39]。

表 12.1 添加的土壤养分对橡胶和塑料薄膜在土壤中经过 40 周后的质量损失的影响

聚 合 物	营 养 成 分		
	高 ^①	低 ^①	对照物 ^①
天然橡胶	-82.4%	-38.5%	-29.7%
氯丁橡胶	+0.3%	-13.0%	-1.1%
丁腈橡胶	-4.3%	-3.2%	-3.5%
塑化聚乙烯醇	-26.1%	-13.4%	-11.1%

① 养分的添加量：高 100mg/1N 和 150mg/1P；低 10mg/1N 和 15mg/1P；对照物为 0。

经过 24 周，高 N(100mg/L)、P(150mg/L) 含量体系的天然橡胶具有 61.5% 的质量损失，而低 N(10mg/L)、P(15mg/L) 含量体系的天然橡胶则具有 23.6% 的质量损失；未施肥的土壤中也只有 17.3% 的质量损失。不同的微生物种类在橡胶材料上

也具有不同的生长速率。细菌在天然橡胶手套上的数量（12317/mg）要高于真菌（441.47/mg），同时也明显高于放射菌类（297.02/mg）。尽管如此，Heisey 和 Papadatos^[40]由土壤中分离出 10 种放射菌类（7 株 *Streptomyces*，2 株 *Amycolatopsis* 和 1 株 *Nocardia*），并可以使天然橡胶手套经过 6 周时间之后质量损失达到 10% ~ 18%。

聚丙烯是降解性能最好的商业化聚烯烃。Pandey 和 Singh 等最近的研究表明，将聚丙烯中的抗氧剂萃取除去之后，在堆肥环境中其具有比聚乙烯更高的降解速率^[41,42]。经过 6 个月之后，聚丙烯的质量损失超过 60%，而低密度聚乙烯经过相同的时间之后只有 10% 的质量损失。乙烯丙烯共聚物的降解速率介于聚乙烯和聚丙烯之间。研究结果还表明，紫外光辐照可以提高材料的降解速率和生物同化的程度。该研究结果与这些分子在环境中的过氧化降解速率完全一致^[43]，其中聚丙烯可以作为低密度聚乙烯发生过氧化反应的光敏剂^[31]。

通过摩尔质量变化的 Arrhenius 曲线图 [Jakubowicz I, Polym. Deg. Stab., 80, 42 (2003)] 可以评估生物降解塑料在环境温度中的相对分子质量降低速率（图 12.4）^[44]。然而商业化聚烯烃在典型的生物环境测试中经过几个月甚至几年的时间也没有明显的相对分子质量降低。在使用过程中，碳氢聚合物的耐生物降解是其优于农业应用中的生物塑料的最大特征，通过添加合适的抗氧剂使材料产生一定的生物降解诱导期以满足客户的需要，进而实现对氧化生物降解聚烯烃使用寿命的可控性。氧化生物降解的非生物阶段主要涉及到环境敏感性抗氧剂的作用。例如，12.1.1 节介绍的农业应用的 SG 光生物降解聚烯烃中就嵌入了光敏稳定剂，可以通过光线的控制对其进行破坏^[17]。因此，随着抗氧剂活性的衰减，聚合物相对分子质量的降低速率就与不含抗氧剂或稳定剂的同类聚合物类似。氧化生物降解聚合物的生物降解速率不是由微生物体的侵入步骤决定的，而是由聚合物的非生物氧化反应控制的。后者的非生物过程主要由体系中存在的过渡金属离子降解助剂、抗氧剂和稳定剂控制，以至于影响到最后的生物过程^[45]。通过抗氧剂和过渡金属的组合可以控

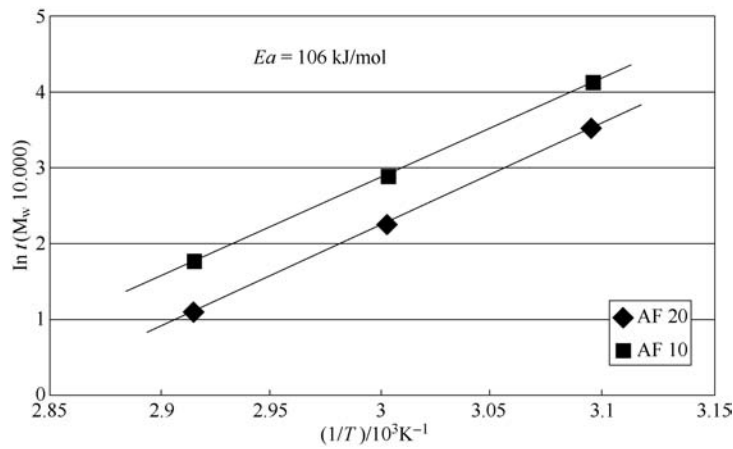


图 12.4 摩尔质量变化的 Arrhenius 曲线图

制抗氧剂-过氧化试剂的比例,进而平衡材料的户外使用耐受性和其生物降解速率(参见第 17 章)。

生物降解聚烯烃目前还被用于商业化可堆肥花园垃圾袋,因此 EPI 的 TDPA 堆肥垃圾袋在正常的堆肥过程中(约为 60 ~ 70℃)^[28]也可以发生氧化和碎裂。它们也可以被用做生物降解家庭或花园垃圾袋。将其堆肥或掩埋处理时,袋子很快就分解并将其内部的垃圾释放到生物环境中。在掩埋的情况下,上层覆盖的土壤也可以用生物降解薄膜取代,且在与环境接触过程中该薄膜可以在几个星期之内碎裂。这些新技术的组合使大量掩埋物质可以很快发生降解^[28]。

12.5 实验室研究

很多环境科学家仍坚信合成聚合物在环境中不会发生生物降解,一些塑料在太阳光下经过相当长的时间确实不会发生降解。例如,适当稳定化的聚氯乙烯被广泛用于户外环境中,包括窗户框在经过几十年甚至几个世纪也不会发生生物降解。而另一个极端,聚二烯烃如 cis 聚异戊二烯乳胶在土壤环境中经过几个月就可以发生生物降解(参见 12.2 节)。聚烯烃的生物降解性能介于聚氯乙烯和天然橡胶之间。生物降解聚乙烯在 20℃ 时具有一个特定的诱导期,而在 60℃ 时其诱导期非常短;在商品老化试验机中,其具有更短的诱导期^[46,47]。

表面荧光光谱可以用于研究塑料表面的生物体变化^[46]。结果表明,即使温和的加热处理(如压塑工艺)也可以改变聚合物的表面,并使微生物更易在其表面繁殖^[46,48]。这项技术也可用于检测聚合物表面达到完全克隆生长的速率。将老化聚乙烯迅速经过该技术的处理可以在聚合物表面进行生物刻蚀^[9,46]。

图 12.4 给出了聚乙烯的过氧化反应在不同温度下相对分子质量的降低与时间的关系。可以看到,当相对分子质量达到 40000 时,聚乙烯氧化产品可以很容易地先由聚合物中除去^[48]。聚合物质量损失速率可以由 Arrhenius 方程计算得到,以至于聚合物通过生物刻蚀最后完全消失。

利用光声 FTIR 表征手段也研究了 PE^[46]生物降解过程的表面变化。结果表明,在材料的表面可以识别到多糖和蛋白质,这可能是由于聚合物表面微生物的生长所致。将降解过程中的低相对分子质量成分脱除之后可以检测样品表面厚度的变化^[48]。然而,目前人们认为矿化是研究材料完全降解最有效的一种方法,这部分内容将在下节进行介绍。

12.6 生物降解塑料的相关标准与规定

12.6.1 相关标准

一直以来,人们都对生物降解聚合物的发展存在困惑,并误认为自然界可以解决垃圾废弃物。实际上,在生物同化过程中,非生物过程还没有充分引起人们的足

够重视^[41]。因此,基于民间传说而不是科学依据,对于生物降解聚合物存在很多国际标准,这是由于人们完全忽略了非生物化学在环境中的作用^[30,41]。生化需氧量测定是最早用于测试塑料生物降解性能的一种方法,该方法最初在19世纪50年代用于测定内陆河中引起污染的合成清洁剂的环境耐久性。最近,水质量测试标准经过了综合发展,并将其用于塑料降解过程的测定^[33]。

国际标准组织提出的两个最主要的参考参数是在微生物的存在下^[49]体系的氧吸附量和二氧化碳释放量^[50],根据EN13432^[51]欧洲国际标准可以直接对后者进行测试。然而,低相对分子质量的化合物与塑料完全不同,塑料物理退化的第一个证据通常归因于非生物化学过程,该过程在材料暴露于空气中的早期阶段发生。相应的,材料的力学性能变化也是了解其降解状况的一个参数,但并不是降解过程的必需参数。人们还认为利用单一的测试方法并不能保证降解残留物对环境最终具有无害性。原则上,通过生物手段发生的完全矿化才是研究生物降解塑料的生物降解程度最有效的一种手段。

实际上,诱导期的结束也是材料发生降解的开始,通过对材料在使用过程或使用之后的后处理进行判断,例如塑料包装产品的堆肥处理过程或农产品的户外风化过程。降解塑料在其使用寿命结束之前的耐受性数据对生产商制备包装和农用产品(如地膜)的过程具有重要的意义,也是最重要的一个参数。在实际应用中,塑料工艺学家往往利用对流空气老化炉或老化试验机测试其耐受性数据,并且有很多研究工作对暴露在空气中的使用过程和测试标准进行校正^[47]。如果将同样的标准用于研究环境对降解塑料在使用阶段的影响,那么其数据结果与生物同化速率没有直接的关系。因此,也只有在该阶段结束之后才能开展对粒状结构或低相对分子质量降解产品的研究。

生物测试结果表明,水合生物降解聚合物在其被用作包装材料之前已经开始发生降解,这与通常的碳链聚合物并不相同。对于后者,只有聚合物的过氧化反应生成了适合微生物繁殖的亲水性表面之后才发生生物降解。在这种情况下就会伴随着力学性能的损失,典型的如断裂伸长率。工艺学家通常认为材料的断裂伸长率降低90%时才表现出脆性(参见第17章)。

包装塑料堆肥处理的主要CEN标准是EN13432:包装材料条例规定,人们对再生型包装材料的满意程度需要通过特定的可堆肥性、生物降解测试和评估标准进行决定^[51],这与ASTM D 6002-96、ASTM d 6400-99el和ISO CD 15986^[33]相一致。在该标准中,塑料的堆肥性主要通过以下指标进行评估,且每项指标都需满足。

- 1) 要明确包装材料的组成、干固含量、燃烧残留物和阻燃金属残留物。
- 2) 生物降解性能,要使材料在堆肥或模拟堆肥处理6个月的时间后有90%的总理论量二氧化碳的释放。
- 3) 崩解分率,要使90%以上的裂解微粒能够通过孔径小于2mm的筛子。
- 4) 堆肥质量,要使体系中没有对肥料密度、总干固含量、挥发性固体含量、盐含量、pH、总氮量、胺态氮含量、磷含量产生负面影响的因素,没有对庄稼作物生态系统产生影响的因素。
- 5) 可辨认性,所使用的材料要使用户很容易经过合适的手段辨认其可堆肥性和

生物降解。

在工业堆肥处理过程中,为了使工业商业化操作过程中引起混乱的程度最小,上述指标通常必须满足^[52]。指标 2、3 和 5 是关于堆肥质量的主观性评估标准,因而其对于生态行为没有太大的影响。例如,指标 2 是关于塑料进行生态燃烧之后产生二氧化碳的描述,由此指标可以增强堆肥效果的可视性判断,这与农业中堆肥的效果没有太大关系。类似地,对于指标 3 的粒子尺寸也没有根据实验进行限定^[7]。在农业应用中,只要这些塑料粒子经过一定时间后未出现积聚且可以促进排水的进行就可以满足要求。指标 5 的可辨认性并不是用于阐述堆肥的质量的,而是用于描述产品的商业化规模。因此,科学考虑与上述指标的满足之间没有太大的关系^[52]。EN14045^[53]和 EN14046^[54]分别对崩解过程和二氧化碳释放量的测定进行了详细描述。

EN 13432 和 EN 14046 要求塑料产品必须在 $(58 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的环境下于 6 个月之内发生矿化。也正如前面所观察到的一样,通常制备的氧化生物降解塑料产品在上述条件下不会发生很大程度的矿化。实际上,通常是以结晶纤维素在特定条件下经过 38 天发生了 68% 的矿化为参考标准^[52],因此上述要求与堆肥性没有太大的相关性。在自然界的垃圾中,很难找到很纯的结晶纤维素聚合物,这是由于其通常与木质素化学结合为木质纤维素,进而也降低了其降解速率(参见 12.4 节)。实际情况下,与纤维素具有类似矿化速率的聚合物能够迅速向环境中释放出二氧化碳,而对堆肥只产生少量的养分。然而,欧盟垃圾管理方针要求有机垃圾必须可以再生利用(参见 12.3 节),由此就可以使广泛使用的这些材料用于农业生产和生态环境的改善。因而,木质纤维素可以作为最佳的参考标准,它可以在土壤中滞留并释放出利于植物生长的碳源养分。

因此,就需要新的标准以适合于氧化生物降解塑料,并同时满足环保科学家所要求的材料完全降解的标准。英国标准机构(BSi PKW/0 环境与包装)和 ASTM(D 20.96)目前开发了一种测试氧化生物降解塑料的矿化过程的新方法,他们考虑了矿化测试之前的可控预老化因素的影响。图 12.5 给出了测定矿化过程的 BSi“双重”

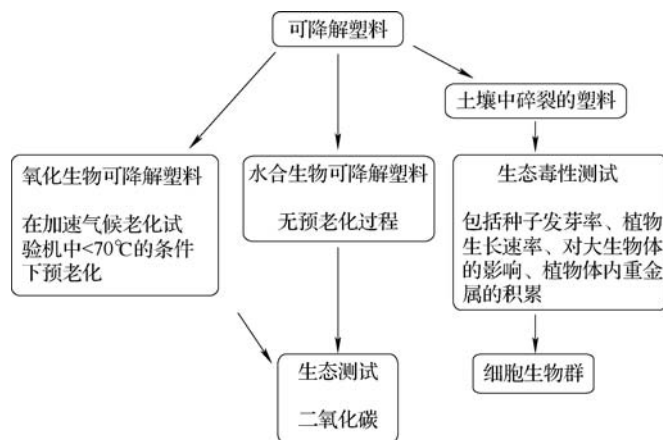


图 12.5 生物降解塑料矿化过程的 BSi “双重” 路线示意图^[54]

路线示意图^[28]。测试方法的主要内容如下：

- 1) 塑料经过实验老化达到一定的程度之后开始氧化并裂解为碎片，该过程模拟环境中的热老化过程（最高温度达到 60℃，例如堆肥环境）。
- 2) 将塑料残留物置于太阳光下，例如可以将其铺于土壤表面，然后使其发生适量程度的风化。
- 3) 特定实验室堆肥测试中的矿化进程，利用成熟的堆肥或土壤为接种体^[44,55]。
- 4) 通过对含典型重金属的聚合物碎片的土壤进行毒性测试，以确保由堆肥塑料中释放出的降解成分对任何可能吸收它们的植物和动物没有长期的毒性影响。

在堆肥和户外风化过程中模仿加热老化的工艺如传统的加压气流炉和氩弧老化试验机，将聚烯烃经该方法在堆肥环境中处理 18 个月到 2 年的时间，可以释放理论总碳量的 60%^[44]。类似的，在土壤中接种的聚合物经过两年的时间也具有类似的结果^[55]（参见 12.6.3 节）。

12.6.2 矿化测试工艺

图 12.6 给出了可降解塑料在堆肥环境中矿化的生物测试过程，该塑料在较低碳含量的堆肥土壤中接种 2~4 个月的时间，其中塑料由直接生产得到。EN 13432 中允许达到的最高温度为 $(58 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，由此可以使水合生物降解聚合物的矿化达到最佳。然而，现代连续流动植物堆肥是在高达 80℃ 的温度下进行的，因此 70℃ 将可能成为最佳温度。BSi 的设计与此相似，他们的方法是基于 Jakubowicz^[44] 开发的工艺，即将空气非常有效地穿过介质（图 12.7）。矿化过程中的老化工艺必须与实际情况下暴

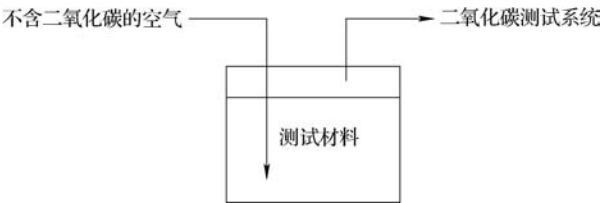


图 12.6 可降解塑料在堆肥环境中矿化的生物测试过程

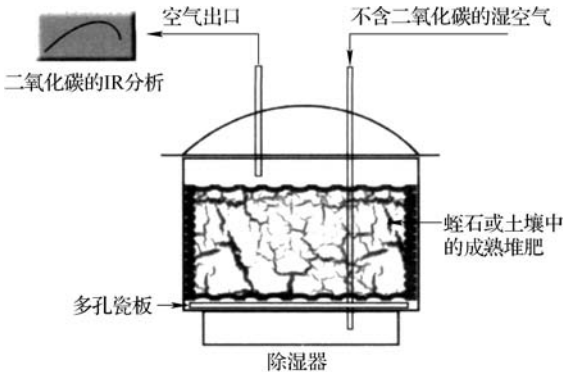


图 12.7 氧化可生物降解塑料的生物降解测定装置

露环境的条件相吻合。

12.6.3 生物降解塑料在土壤中的降解

如前所述,利用废弃的生物降解聚烯烃在土壤表面的可降解性已经在农业方面应用了很多年,相关内容将在第 17 章进行介绍。已经观察到这些材料在土壤中未出现积聚,并且由之前的文献已经证明这些材料在发酵土壤和堆肥过程中确实发生了水解。

CEN (TC 249/WG9) 认为,对于氧化生物降解聚合物,矿化生物测试之前还需进行风化测试,与图 12.5 所示的简化生态测试结合起来,不仅可以确保这些塑料中碳最终是否转化成为了有用的肥料,还可以确认在降解过程中是否生成了有毒性的生物降解产物。

Chiellini 等^[55]的研究表明,热老化氧化生物降解塑料在森林土壤中经过 18 个月其后其矿化程度达到 60%。CEN TC 249/WG9 认为聚合物在生物降解开始之前需要一定的老化阶段,然后在最高温度为 28℃ 的环境下发生生物降解,其矿化程度可以达到 60%。Jackubowicz^[44]和 Chiellini^[55]等的研究也表明,生物降解聚乙烯释放二氧化碳的过程是一个自动加速的过程,且之后释放二氧化碳的速率急剧增加。然而,一些聚合物在 28℃ 的环境下经过 2 年的时间,其矿化程度无法达到 60%,可以将其生物矿化温度提高到 50℃。实际上,在夏季土壤表面的温度有可能会超过该温度^[17],因此塑料的过氧化反应也相应地增加 4 倍。

12.6.4 模拟风化工艺

由于光与热具有系统效应,在黑色塑料薄膜下的温度有可能超过 50℃,因此非生物过氧化反应应得以刺激和提高。多个氙弧风化试验机可以提供类似的温度,且产生的 UV 短波长要高于实验条件下的太阳光波长^[46-48],这些都是塑料在土壤中发生生物降解的实际条件。国际标准描述了典型的商业化实验室测试技术,基于氙弧风化试验机可以模拟环境条件,使塑料降解成为物理碎片^[56-63]。很多年来,这些工艺已经被生产商和用户用于判断塑料产品的耐用性,但是风化工艺却没有被列为标准的一部分,ASTM D5510-94^[62]对降解塑料的传统热老化烘箱进行了详细描述。

12.6.5 氧化塑料在土壤中的矿化

由于非生物氧化和生物氧化反应在氧化生物降解的生物同化过程中同时发生(图 12.8)(Scott, G., *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry, 1999, p. 118)^[9,41,46],因此矿化空间在整个矿化过程中空气的充盈与否将起到非常关键的作用。图 12.6 示意出了由洞孔板底部冲入空气的工艺,这样就可以确保空气均匀地分布在生物活性土壤之中。

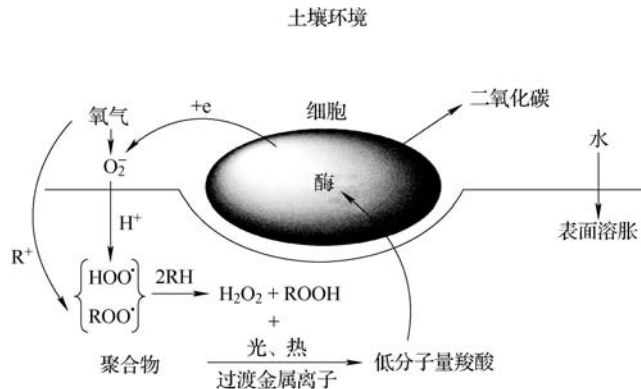


图 12.8 氧化可生物降解塑料在土壤中发生生物同化的模拟过程

12.7 生物降解材料的过去与未来

绿色报告提出了商业公平竞争的发展原则，该原则也被 EU 包装和包装垃圾所借鉴^[21]，他们的工作目标如下^[64]：协调国际测试标准；确保国际市场的正常运作；排除商业活动中的障碍；避免协会内部的不当竞争。这是非常有价值的目标，但需要实实在在的、客观的和基于科学证据的标准的制定。如前所述，对于生物降解包装材料的国际标准，这些想法在很多时候并不能实现。这一点也被 EU 环境理事会认识到，他们在 EN 13432 中颁布了如下条例^[65]：

- 1) ISO 14851（氧消耗）和 ISO 148（斯特姆测试）并没有模拟堆肥环境。
- 2) 最需要了解的是材料在堆肥环境中发生的变化和将其置于土壤之后发生的变化。
- 3) 如果包装材料在堆肥过程中没有完全发生降解，那么它将最终在土壤中发生降解。

在目前颁布的条例中，EN 13432 便于生产商区分氧化降解聚烯烃，这是由于生物降解塑料的可堆肥性能够满足上述标准^[33]。这很明显放弃了之前引用的 EU 的方针内容。尽管如此，TC 261/SC4/WG2 工作小组顶住了聚烯烃生产商修改 EN 13432（他们已经有发表的技术文献和本章的综述作为科学证据）的压力并制定了包装材料的堆肥标准。

绿色正统派基督教是这项改革的主要障碍。从科学观点出发，不可能区分聚合物（如合成聚酯 PHB）和天然聚合物（如聚异戊二烯）发生生物降解的机理和速率。生物降解过程仅仅依赖于聚合物的化学组成，而不是其原料来源^[66]（参见 12.4 节）。而且，商业化聚烯烃的生物降解速率并不依赖于其化学结构，而是依赖于提高其耐用性的化学添加剂和最终发生降解的环境。生物的和合成的垃圾产品最终都将涉及到非生物化学和生物工艺中的生物同化^[9]。那么就会有人认为，人工合成聚合

物为了短期地适应性能需要已经被稳定化,例如一次性的商品包装材料。这将引起人们对环境中包装标准和农业塑料生物同化过程的重新思考定位。时间控制生物降解性能的聚烯烃在户外环境中需要具有一个再生的使用寿命,然后在光氧化作用下薄膜材料才能迅速发生裂解^[17]。这项技术已经在农业中被广泛应用了很多年,相关内容将在第 17 章进行详细介绍。

显然,在过去的十年中生物塑料和合成塑料在包装领域都已经得到了很大发展。生物基水合生物降解塑料是一种具有明显应用优势的聚合物产品,它们可以在污水处理过程中发生降解。然而,氧化生物降解聚合物具有更为广泛的应用领域,它们对微生物具有一定的耐受性。天然聚合物的水合生物降解速率可以通过化学修饰得以抑制,并且其生物降解在抛弃处理之后仍受到抑制,因此平衡聚合物的工艺可利用性和生物降解性能具有一定的难度(图 12.9)^[3,30]。氧化生物降解塑料的降解受到户外环境中特定因素的影响,例如光、热和机械行为等,而基于纤维素和淀粉的水合生物降解塑料则对于这些因素具有一定的耐受性。

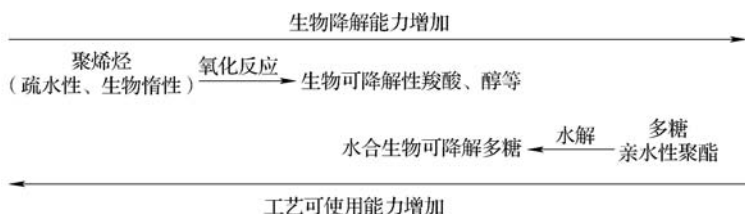


图 12.9 聚合物的改性对其工艺可利用性和生物降解性能的影响

对生态环境、自然的持续性和合成产品的其他影响因素也进行了阐述^[3,18,22,28,30,41,67],由于标准委员会认为生命周期的评估不具有太大的作用,所以在这里就不再进行详细描述。因此,在可持续性方面天然聚合物至今还未显示出相比于合成聚合物的优越性^[30]。这可能是由于人们没有认识到在生物塑料制备过程中需要经常用到石油资源的缘故,特别是在制备过程中涉及到的对生物原材料的化学修饰工艺。与食品生产相比^[29,41],生产聚合物中间体涉及到的农业占地也没有引起足够的重视和考虑^[9,32]。在特定的垃圾能量转换焚烧炉中燃烧碳氢聚合物时,产生的能量值与其制备过程中所使用的石油相当,而生物基聚合物通常很少被用作燃料。

需要注意的是,不可过早地判断基于石油资源的聚合物要比生物聚合物具有较差的可持续性,特别是人们还没有认识到生物聚合物较商业化合成聚合物具有更好的工艺行为。实际上,在某些情况下生物聚合物具有非常差的性能。而且,如果在未来可再生能量变得非常廉价,那么很多合成聚合物原料都可以由天然资源得到。例如,乙烷可以由乙醇制备得到,而乙醇又可以由碳水化合物制备得到。从短期来看,源于天然资源和石油资源的聚合物原料将共同存在,每种原料的使用分量将依赖于其相对的生态优势和经济优势。在未来的十几年中,标准机构需要认识到寿命终止垃圾处理对生态平衡的影响。

12.8 参考文献

- [1] Guillet J (1995) 'Plastics and the environment' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Application*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 12.
- [2] Guillet J (2002) 'Plastics and the environment' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Application*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 12.
- [3] Scott G (2002) 'Why biodegradable polymers' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Application*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Amsterdam Chapter 1.
- [4] Scott G (1999) 'Polymers in modern life', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 1.
- [5] Guillet, J E (1973) *Polymers and Ecological Problems*, Plenum Press, New York.
- [6] Harlan G and Kmiec C (1995) 'Ethylene-carbon monoxide copolymers' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Application*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer), Chapter 8.
- [7] Eggins H O W, Mills J, Holt A and Scott G (1971) 'Biodeterioration and biodegradation of synthetic polymers' in Sykes G and Skinner F A, *Microbial Aspects of Pollution*, Academic Press, London and New York, pp. 267–277.
- [8] Amin M U and Scott G (1978), *Europ. Polym. J.*, 1019–1028.
- [9] Scott G (2002) 'Degradation and Stabilisation of Carbon-Chain Polymers' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Application*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Amsterdam, Chapter 3.
- [10] Scott G (1965) 'Metal ion induced decomposition of hydroperoxides', *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, pp. 41–51.
- [11] Osawa Z (1993) 'Metal catalysed oxidation and its inhibition' in Scott G, ed., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, 2nd edn, Vol. II, Chapter 6.
- [12] Scott G (1965) 'Peroxide decomposers', Scott G, ed., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, pp. 188–203.
- [13] Al-Malaika S (1993) 'Antioxidants preventive mechanisms' in Scott G, ed. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, 2nd edn, Elsevier, Amsterdam, Chapter 5.
- [14] Scott G (1999) 'Environmental Stability of Polymers', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 3.
- [15] Gilead D (1995) 'Photodegradable Plastics in Agriculture' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Application*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 10.
- [16] Fabbri A (1995) 'The role of Degradable Polymers in Agricultural Systems' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Application*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 11.
- [17] Gilead D and Scott G (1982) 'Time Controlled Stabilisation of Polymers' in Scott G, ed., *Developments in Polymer Stabilisation-5*, Applied Science Publishers, Barking, Chapter 4.
- [18] Scott G and Wiles D M (2002) 'Degradable hydrocarbon polymers in waste and litter control' in Scott G ed., *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 13, pp. 449–479.
- [19] Griffin G J L (1994) 'Particulate starch-based products' in Griffin G J L, ed., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Blackie Academic and Professional, London.

- [20] Sadun A G, Webster, T F and Commoner B (1990) *Breaking down the degradable plastics scam*, for Greenpeace, Washington D.C.
- [21] 'Green Report' (1990) Report of a task force set up by the Attorneys General of the USA to investigate 'Green marketing'.
- [22] Scott G (1999) 'Biodegradable Polymers', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 5.
- [23] Lemoigne M (1925 *Ann. Int. Plast.*, 39, 144.
- [24] Hammond T and Liggatt J J (1995) 'Properties and applications of bacterially derived polyhydroxyalkanoates' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 5.
- [25] Braunegg G (2002) 'Sustainable poly(hydroxyalkanoate) (PHA) production' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 8.
- [26] Chodak I (2002) 'Polyhydroxyalkanoates: 'Properties and modification for high volume applications' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 9.
- [27] Bastioli C (2002) 'Starch-polymer composites' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 6.
- [28] Scott G and Wiles D M (2002) 'Degradable hydrocarbon polymers in waste and litter control' in *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Scott G, ed., Kluwer Acad. Pub., Chapter 13, pp. 455–460.
- [29] Scott G (1999) 'Management of Polymer Wastes', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 4.
- [30] Scott G and Wiles D M (2001) 'Programmed-Life Plastics from Polyolefins: A New look at Sustainability', *Biomacromolecules*, 2, 615–622.
- [31] Sadrmohaghegh C, Scott G and Setudeh E (1985) 'Recycling of mixed plastics', *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 24, 149–185.
- [32] Boustead J and Hancock G F (1981) *Energy and Packaging*, Ellis Horwood Publishers.
- [33] Müller R-J (2003) 'Biodegradability of polymers: Regulations and methods for testing' in Steinbüchel A, *Biopolymers* Vol. 10, Wiley VCH, pp. 365–392.
- [34] Jansson S L (1963) 'Nitrogen transformation in soil organic matter' in *The use of Isotopes in Soil Organic Matter Studies*, Report of the FAO/IAEA Technical Meeting, September 9–14, Pergamon Press, Oxford.
- [35] Li S and Vert M (1995) 'Biodegradation of aliphatic polyesters' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Application*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 4.
- [36] Li S and Vert M (2002) 'Biodegradation of aliphatic polyesters' in Scott G *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 5.
- [37] Karlsson S, Hakkarainen M and Albertsson A-C (1997) 'Dicarboxylic acids and ketones formed in degradable polyethylenes by zip-depolymerisation through a cyclic transition state', *Macromolecules*, 30, 7721–7728.
- [38] Ikram A, Alias O and Napi D (2000) 'Biodegradability of NR gloves in soil', *J. Rubb. Res.*, 3, 104–114.
- [39] Ikram A, Alias O, Bahri A R S, Fauzi M S and Napi D (2001), 'Effects of added nitrogen and phosphorus on the biodegradation of NR gloves in soil', *J. Rubb. Res.*, 4, 102–117.
- [40] Heisey R M and Papadatos S (1995) 'Isolation of microorganisms able to metabolise

- purified natural rubber' *App. Environ. Microbiol.*, 61, 3092–3097.
- [41] Scott G (2002) 'Science and Standards' in Chiellini E and Solaro R, eds, *Biodegradable Polymers and Plastics*, Kluwer Academic/Plenum Pub., 3–32.
- [42] Pandey J K and Singh R P (2001) 'UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers, LDPE and L-PP in composting and culture environments', *Biomacromolecules*, 2, 880–885.
- [43] Scott G (1993) 'Photodegradation and photostabilisation of polymers' in Scott G, ed., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Vol. II, Chapter 8.
- [44] Jakubowicz I (2003) 'Evaluation of biodegradable polyethylene (PE)', *Polym. Deg. Stab.*, 80, 39–43.
- [45] Scott G (1999) 'Antioxidant Control of Polymer Biodegradation' in *Degradability, Renewability and Recycling: 5th International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers*, Macromolecular Symposia, eds, Albertsson A-C, Chiellini E, Feijen J, Scott G and Vert M, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 113–125.
- [46] Bonhomme S, Cuer A, Delort A-M, Lemaire J, Sancelme M and Scott G, (2003) 'Environmental biodegradation of polyethylene', *Polym. Deg. Stab.*, 81, 441–452.
- [47] Davis A and Sims D, (1983) *Weathering of Polymers*, App. Sci. Pub., Barking, Chapters 3, 4, 8.
- [48] Arnaud R, Dabin P, Lemaire J, Al-Malaika S, Chohan S, Coker M, Scott G, Fauve A and Maaroufi A (1994) 'Photooxidation and Biodegradation of Commercial Photodegradable Polyethylenes' *Polym. Deg. Stab.*, 46, 211–224.
- [49] ISO (1999a) 'Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer' ISO 14851.
- [50] ISO (1999b) (International Standards Organisation) 'Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method of analysis of evolved carbon dioxide' ISO 14852.
- [51] CEN (2000) 'Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging'. EN 13432.
- [52] Innocenti F D (2002) 'Biodegradability and compostability' in Chiellini E and Solaro R, eds, *Biodegradable Polymers and Plastics*, Kluwer Academic/Plenum Pub., Chapter 2, 33–45.
- [53] CEN (2003) 'Packaging – Evaluation of the disintegration of packaging materials in practical oriented tests under defined composting conditions', EN 14045.
- [54] CEN (2003) 'Packaging – Evaluation of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of packaging materials under controlled composting conditions – Method by analysis of released carbon dioxide, EN 14046.
- [55] Chiellini, E, Corti A and Swift G (2003) 'Biodegradation of thermally oxidised, fragmented low-density polyethylenes', *Polym. Deg. Stab.*, 81, 341–351.
- [56] ISO 4892-1 Plastics – Methods of exposure to light sources – Part 1: General guidance.
- [57] ISO 4892-2 Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources – Part 2: Xenon-arc sources.
- [58] ISO 4892-3 Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources – Part 3: Fluorescent UV lamps.
- [59] ISO 4892-4 Plastics – Methods of exposure to laboratory light sources – Part 4: Carbon arc sources.
- [60] ASTM D 5071-99 – Standard practice for operating xenon-arc type exposure

- apparatus with water for exposure of photodegradable plastics.
- [61] ASTM D 5208-01 – Standard practice for operating fluorescent Ultraviolet (UV) and condensation apparatus for exposure of photodegradable plastics.
 - [62] ASTM D 5510-94 – Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics.
 - [63] ASTM D5272-92 – Standard practice for outdoor exposure of photo-degradable plastics.
 - [64] European Union (1994) ‘Packaging and Packaging Waste Directive’.
 - [65] European Commission Directorate E, Industry and the Environment (2000) ‘Comment on prEN 13432; Organic recovery’.
 - [66] Linos A and Steinbüchel A. (1998) ‘Microbial degradation of natural and synthetic rubbers by novel bacteria belonging to the genus *Gordon*, *Kauchuk Gummi Kunststoffe*, 51, 496–499.
 - [67] Patel M (2003) ‘Do Biopolymers fulfil our expectations concerning environmental benefits’ in *Biodegradable Polymers and Plastics*, eds Chiellini E and Solaro R, Kluwer Acad. Pub., Chapter 7.

第 13 章 生物降解聚合物的材料性能

M Bhattacharya, University of Minnesota, USA, R L REIS,

V Correlo and L Boesel, University of Minho, Portugal

13.1 前言

塑料是垃圾流中增长速度最快的一部分，由于其耐用性和特殊的性能特征，自 1970 年以来塑料产品的用量每 4 ~ 5 年增长 2 倍。大约 30% 的塑料为一次性使用，例如抛弃处理的包装材料、服务用餐具和无纺布等。在美国，每年一次性器件所使用的塑料达到 800 万 t。由于较低的消费者可接受性和较差的外观，只有很少的塑料得到了回收利用。很多包装材料由于受到了污染而不能循环利用，在回收之前往往需要很高昂的清洗费用。据统计，这种垃圾约占松散垃圾体积的 14% ~ 28%，约占城市掩埋固体垃圾体积的 9% ~ 12%^[1]。人们越来越认识到，将具有较长持续寿命的聚合物用于短期应用材料方面非常不合理。

而且，在塑料的制备过程中很少考虑到该过程对其制备原料的影响。由于很多塑料由非再生石油化工原料制备，因而就需要考虑塑料的可持续发展问题。同时，由于塑料的难处理性引起了严重的环境问题，以及在西欧国家和日本紧张的掩埋空间，使得很多地方政府制定了各种标准要求。而设计和合成生物降解聚合物则是解决环境问题的一个可行方法。生物降解塑料通过生物循环进入生态系统中，可以降低城市固体垃圾的存量，同时生物降解塑料也可以取代传统的合成塑料产品。此外，这些生物降解聚合物可由农业资源或其他再生资源制备，由此可以维持环境的持续性发展。

生物降解塑料的第二个应用领域是医药领域。在医学中往往用刚性的不锈钢植入物对骨折处进行固定，由于不锈钢要承受应力，使得骨头在愈合过程中不能够承载足够的负荷。因此，在植入物除去之后，骨头还比较容易碎裂。人们往往不希望通过二次手术将移植物除去，而由生物降解材料制备成的植入物可以在降解过程中逐渐地将负荷转移到愈合的骨头上。生物降解塑料作为药物载体也得到了广泛的研究。此外，降解聚合物还被研究用于官腔移植、暂时性血管移植、高强度外科整形移植，如骨穿钉和接骨螺钉。

13.2 生物降解过程

聚合物在环境中可以以多种方式发生降解，包括生物降解、光降解、氧化降解

和水解等。尽管这些过程有时会生成不同的产物，但是通常都可以用类似的机理进行解释。人们通常认为降解过程就是塑料断裂为很小的、肉眼看不见的碎片，但是实际上，这些碎片很有可能会在环境中存在相当长的时间。

将生物降解聚合物置于生物活性环境如堆肥环境中，在微生物或细菌的作用下这些聚合物可以断裂为二氧化碳和水。生物降解过程中主要有两个步骤，第一个步骤涉及聚合物的解聚和断裂为齐聚物的过程；第二个步骤就是这些齐聚物的矿化过程。解聚过程通常于微生物体外在内酶或外酶的作用下进行。内酶引起聚合物主链的无规断裂，而外酶则引起聚合物由端基开始断裂为单体结构。一旦解聚成功，就可以形成尺寸非常小的齐聚物碎片。这些碎片可以转入细胞内部并发生矿化。矿化就是将聚合物转化为生物群、矿物质、水、二氧化碳、甲烷和氮气等，矿化过程通常在细胞内部进行。

标准的测试方法可以用于评估塑料的生物降解性能力。美国测试与材料协会（ASTM）、日本的国际贸易与工业部（MITI）^[2]、经济合作与发展组织（OECD）^[3]已经开发了可用于评估塑料生物降解性能力的标准测试方法。很多方法的原理都是在无氧和厌氧环境中分别测试生物降解塑料中的碳转化为二氧化碳和甲烷的比率。环境中聚合物和残留物的消失证明降解的完全性，而生物降解过程中聚合物碎裂、发酵残留物或者部分聚合物的存在则证明降解过程的不完全性。如果某一次测试失败，也并不能证明聚合物不会发生生物降解，这仅仅可能是在当前环境条件下和在试验发生的时间里，没有发生降解或发生了不完全降解。通常，采用多种方法的结合才能完全评估给定聚合物的生物降解性能^[4]。表 13.1 总结了根据 ASTM 标准，可以用于测定材料生物降解性能力的各种方法。

表 13.1 评估塑料材料生物降解性能力的标准方法

测试方法	环 境	测 量 物 性
ASTM D 5209-92	需氧污泥	二氧化碳
ASTM D5210-92	厌氧污泥	二氧化碳/甲烷
ASTM D5247-92	需氧专一微生物	相对分子质量
ASTM D5271-93	活性污泥	氧气/二氧化碳
ASTM D5338-92	对照堆肥环境	二氧化碳
ASTM D5509-94	模拟堆肥环境	物理性能
ASTM D5511-94	高固性厌氧分解	二氧化碳/甲烷
ASTM D5512-94	用外加热反应器模拟的堆肥环境	物理性能
ASTM D5525-94	模拟掩埋环境	物理性能
ASTM D5526-94	积累掩埋环境	二氧化碳/甲烷
MITI 测试	混合微生物环境	氧气

诱导聚合物发生降解的基本要求就是聚合物链上必须含有易于发生酶解和氧化的化学键。具备该特征的常见化学功能基团是酯键，蛋白质中的肽键也易于发生酶解。其他可以影响降解速率的因素包括接枝度、亲水性（或亲油性）、相对分子质量、结晶度、立构规整度、链的韧性和形态。多糖和蛋白质由于其具有很好的亲水

性,因此易于发生酶解反应。较低支化度和结晶度也可以增加聚合物的生物降解性能。

聚合物发生降解的第二个必需条件就是要有合适微生物的存在,它们可以合成特定的并使目标聚合物发生解聚和矿化的特种酶,且这两个降解过程可能不会用到同一种微生物。天然聚合物如多糖、蛋白质和纤维素可以在多种微生物的作用下发生降解,因为这些微生物可以通过代谢自然界的多种化合物进而生成酶。

聚合物发生生物降解的最后一个必需条件就是要有适于微生物繁衍的环境条件。能够影响到微生物生长的因素包括合适的温度、湿度、盐的类型和浓度、氧的存在与否、微量金属、pH 值、氧化电势、环境的稳定性和波动性、压力等。如果其中任何一个因素超出了其限定范围,那么生物降解就可能会降低速率或终止,直到重新建立合适的条件^[4]。污水、海水、掩埋环境、堆肥环境分别代表完全不同的环境状态,因此聚合物在这些环境中的降解速率也将完全不同。一些聚合物在一种环境中可以发生降解,但也有可能在其他环境中将不会发生降解。

由于很多掩埋环境呈现生物惰性,因此堆肥点就成为了生物降解聚合物最合适的处理环境。例如,通常认为报纸在掩埋环境中不会发生生物降解,即使是纤维素也要在足够潮湿的堆肥环境中发生生物降解。堆肥是一个生物腐烂加速的过程,该过程可以缓解全球各地固体垃圾管理中存在的危机。可堆肥性也就被定义为:在堆肥环境特定的条件下可以发生生物降解,使聚合物材料不能够再被清晰辨别并以特定的速率断裂为二氧化碳、水、无机物和生物群^[5]。为了满足 ASTM D5338-93 标准对堆肥能力的要求,60%的均聚物和90%的共聚物需要在6个月之内发生矿化。在堆肥处理之后,材料残留物可以被微生物转化为二氧化碳。同时,任何残留物都不能对堆肥质量产生负面影响,也就是说堆肥不应该具有毒性,也不能对植物的生长有害。

很多生物医用聚合物通过其聚酯链发生水解,降解为低相对分子量且可以被酶侵入的碎片,并形成代谢产物。对于聚交酯、聚乙醇酸或其共聚物,它们可以断裂为其聚合单体乳酸或乙醇酸,并进入Kreb循环,进而碎裂成为二氧化碳和水并最终通过正常的过程排泄。L-乳酸在所有的动物和微生物体内都可以发生代谢。聚乙醇酸可以降解形成氨基乙酸,后者可以进入三羧酸循环中并代谢为二氧化碳和水。聚原酸酯是一类合成生物降解聚合物,往往通过其表面的刻蚀发生降解。因此,聚合物在表面层的水解速率要远高于其本体,设备在表面开始发生降解并随着时间的增加变得越来越薄。由于原酸酯键链接对酸敏感而对碱较为稳定,因此这些聚合物的刻蚀速率可以通过酸性腐蚀剂的加入得以加速。

生物降解聚合物可以为天然的或合成的。类似地,生物降解聚合物也可以由可再生资源或石油基资源制备得到。需要注意的是,合成聚合物的原料来源和其生物降解性能没有必然的关系。天然聚合物如多糖如淀粉和纤维素、蛋白质、聚酯(如聚羟基烷酸酯)都具有生物降解性能;合成聚合物如线性脂肪聚酯也可以被看做具有生物降解,经水解或酶断链可以形成降解产物如二元酸和二元醇,并进入微生物的代谢循环。

13.3 天然聚合物

α -D 和 β -D 蔗糖是碳水化合物的组成单元, 含有六个碳原子并形成吡喃糖环结构。蔗糖分子通常通过酶缩合在 α 1-4 位形成链接, 偶尔也在 α 1-6 位之间形成链接。当只有 α 1-4 位形成链接时, 可以形成线性聚合物直链淀粉, 支化淀粉是 α 1-6 支化的 α 1-4 葡多糖结构聚合物。淀粉通常含有直链结构和支化结构, 其比例随其来源和类型而不同。很多常规淀粉中直链成分的含量约为 25%, 也有些直链淀粉的含量达到 80% 之高。淀粉非常易于发生降解, 直链淀粉和支化淀粉中的 α 1-4 链接在淀粉酶的作用下都易发生水解, 而支化淀粉中支化点处的 α 1-6 链接可以被葡萄糖内醚糖酶作用。与传统的合成聚合物相比, 未改性淀粉聚合物具有较差的可加工性和力学性能, 它们还具有很高的玻璃化转变温度和接近于其分解温度的熔融温度。增塑剂 (如水) 可以改善其可加工性。相应地, 改性淀粉乳淀粉酯可以被用作热塑性塑料。在天然聚合物的改性过程中也要谨慎小心, 因为天然生物聚合物的物理或化学改性也有可能会导致聚合物生物降解性能的损失。例如, 淀粉酯的取代度高于 2.8 时, 其生物降解性能急剧下降。

纤维素是自然界最丰富的天然聚合物, 纤维素具有水溶性和完全生物降解。与淀粉的 D 吡喃内醚糖单元间的 α 1-4 链接不同, 纤维素是由 D 吡喃内醚糖单元以 β 1-4 链接而成, 结构上的不同也将影响到聚合物的生物降解速率和性能。纸浆和纤维胶是由纤维素加工而成的低相对分子质量产物, 通常具有很好的生物降解性能。纤维胶是最常见的一种纤维素存在形式, 由于其具有很好的隔油性和透明性而常被用于食品方面的包装材料和层压包装纸。由于纤维素酶络合物具有较高的活性, 使其可以被微生物矿化。纤维素酶络合物形成的纤维二糖和葡萄糖可以促进细胞生物化学循环中的矿化过程^[4]。文献中还介绍了系列水解反应中多种酶在纤维素的断裂过程中的协同作用, 以及酶促氧化生物降解的过程^[6]。由于较强的氢键作用, 纤维素在加热至其熔融温度之前就已经发生热分解, 因而不适宜于热加工工艺。然而, 改性纤维素如醋酸纤维素是一种热塑性塑料, 并被用做牙刷柄。与其他天然聚合物类似, 随着取代度的增加, 淀粉、纤维素的生物降解性能也降低。当醋酸纤维素的取代度在 2.5 以下时, 材料还可以发生生物降解。

与淀粉和纤维素类似, 蛋白质也是可以完全降解的天然聚合物。蛋白质中的氨基酸链以酰胺键链接, 该链接在蛋白酶的存在下很容易发生降解。与其他蛋白质相似, 胶原在各种蛋白水解酶的作用下也很容易发生解聚反应。商业化胶原薄膜被用作食品方面的可食肠衣和包装材料。其他蛋白质如玉米蛋白、小麦麸皮、分离大豆蛋白、乳清和酪蛋白也分别用于薄膜的形成研究^[7-9]。通常, 这些蛋白质薄膜由其乙醇或水溶液制备得到。很多蛋白质在合适的条件下可以呈现热塑性行为, 并具有相当高的水蒸气透过能力。蛋白质基聚合物如酪蛋白、白蛋白、纤维蛋白原、丝蛋白和弹性蛋白, 因其自身具有生物降解性能而被用做多种材料, 包括药物的包裹胶囊

和控制释放。蛋白质由于其加工方面存在一定的困难和无熔融温度等特点,因而还没有被广泛用作塑料材料。由于蛋白质与其他聚合物的不相容性,因而也很难与其他聚合物体系进行共混。蛋白质的分解温度要远低于其他天然聚合物,因而限制了其在混合材料方面的应用。此外蛋白质也较其他多糖类聚合物价格高昂,进而也使其在应用方面存在很大的障碍。

天然橡胶是另一类天然碳氢聚合物,主要含有 *cis*-1, 4-聚异戊二烯。与其他天然聚合物相比,天然橡胶对微生物具有相对较强的耐受性,据报道很多微生物都可以使天然橡胶发生降解^[10-12]。文献报道,由细胞外基质 *Xanthomonas* sp. 提取的酶可以使天然橡胶发生降解,酶的粗产物也可以使乳胶状态的天然橡胶发生解聚^[13]。该作者^[14]还报道了 *Nocardia* 菌株利用天然橡胶作为其唯一的碳源。

13.4 微生物聚酯

聚羟基烷酸酯(PHAs)是细胞外的能量贮存材料,PHA可以由多种细菌合成,如 *Clostridium*、*Syntrophomonas*、*Pseudomonas* 和 *Alcaligenes* 等。PHA在细菌中以碳和能量贮存的方式合成,PHA在这些细菌中具有很高的积聚量,可以高达细胞干重的95%。微生物PHA是生理应力条件下生成的 β -羟基烷酸聚合而成的脂肪族均聚或共聚酯。受限的营养成分如氮气、磷、硫和低浓度的氧可以促进PHA的形成^[15]。类似的,有限的铁、镁、钾和钠也可以促进PHA的积聚^[16]。目前主要有两种形式的PHA聚合物,即聚 β -羟基丁酸酯(PHB)和聚 β -羟基戊酸酯(PHV)。

合成微生物PHA的细菌主要有两种类型,一种可以合成单体含3~5个碳原子的短链PHA,另一种可以合成单体含6~16个碳原子的PHA。PHA聚合物中含有150个羟基酸种类^[17]。多数PHA聚合物是由3~16个碳原子长度的羟基酸R3组成。还有一些PHA聚合物含有4-羟基或5-羟基酸单体,此外还有一些PHA聚合物在单体侧链含功能基团,如不饱和基团、酚羟基、异氰酸基和卤素等。

帝国化学工业公司(ICI)自19世纪70年代就开始研究微生物PHA的性能。PHA是一种高结晶度的聚合物材料,其性能类似于聚丙烯。PHA的熔点为180℃,玻璃化转变温度为5℃,具有100%的光学纯度和全同立构。正是由于PHA聚合物较高的结晶度和玻璃化转变温度,使得由其制备的塑料薄膜产品呈现脆性,在熔融温度下就可以发生降解的特点使其加工过程也变得非常困难。聚合物的相对分子质量依赖于所使用微生物菌株、生长条件和样品的纯度^[18]。除了具有较差的耐溶剂性,PHB具有与聚丙烯相当的性能,此外PHB还具有较低的结晶速率。

为了提高PHB的性能需要在加工过程中对PHB进行塑化,通过改变PHB聚合物链上羟基戊酸基团的含量可以使热塑性塑料由软弹性体过渡到硬且脆的塑料。各种HV含量的PHBV聚合物也被设计并合成出来^[19,20]。研究表明,随着HV含量的增加,聚合物材料的弹性模量有所降低,而冲击强度有所增加。侧链含有3~6个碳原子的较长侧链聚酯也可由各种细菌制备得到^[21],这些共聚物中的侧链可以降低材

料的结晶度、熔点和玻璃化转变温度。含有较长侧链的聚酯呈现弹性且具有优异的韧性和强度。此外,这些聚合物本身就可以发生生物降解,但聚合物侧链长度的增加大大降低了材料的降解速率,这表明聚合物中亲水亲油平衡也对天然降解聚合物的生物降解性能具有重要的影响^[21]。Saito 等^[22]合成了[R]-3-羟基丁酸(3HB)和4-羟基丁酸(4HB)的共聚物,根据微生物和碳原料的不同,共聚物 P3HB-co-4HB 的组成可以由 0~100mol% 改变。随着 4HB 含量的增加,聚合物的玻璃化转变温度和熔融温度降低,而屈服伸长率增加。100mol% 4HB 的拉伸强度超过了 100MPa。

Doi 等^[23]报道了 PHA 聚合物的生物降解性能。他们研究了这些聚合物的生物降解机理,结果表明该过程中微生物酯酶可以将聚合物解聚为单体、二聚体和三聚体^[24]。Budwill 等^[25]研究了 PHB 和 PHBV 聚合物在厌氧污泥中的快速矿化过程,结果表明 90% 的聚合物经过 16 天的时间可以被代谢为甲烷和二氧化碳。PHB 和 PHBV 在加工过程中也易于发生热降解^[26]。在 190℃ 下,发现 PHB 薄膜经过 1h 处理之后其相对分子质量有 50% 的下降^[18]。Ramkumar 和 Bhattacharya^[27]的研究表明,随着 HV 含量的增加,聚合物的降解速率降低。

在植株中已经成功合成了 PHB、PHBV 和中等链长的 PHA 聚合物,Poirier 等^[28]首先报道了在 *Arabidopsis thaliana* 中可以合成 PHB 均聚物,在土豆^[29]和棉花^[30]细胞质中合成的 PHB 具有较低的含量。转基因植物尽管可以生长种子,但其会抑制聚合物的生成。存在的主要问题是该生产体系具有较低的产率,且植物的生长和 PHB 的产量具有负相关性;植物的繁殖能力和生长能力降低,同时还伴随着其代谢变化。在油菜子中 PHB 的产量可以达到 8% 的细胞干重,同时也对植物的生长和发芽率没有严重影响^[31]。Slater 等^[32]在植株中制备了 4~17mol% HV 含量的 PHBV 聚合物,然而 PHBV 的产率要比 PHB 低。在 19 世纪 90 年代, Monsanto 就已经开始研究在植株中合成 PHB 聚合物,然而该项目只取得了很小的进展并在几年之后也终止了该项目研究。根据 Poirier^[33]的研究,在不改变其他成分产率的前提下,PHA 聚合物的含量可以达到 15% 的细胞干重,因而具有重要的经济价值。

PHB 和 PHBV 在生物医学领域中的应用也引起了重视,例如可以用做药物的可控释放和缝合线。在人体内,PHB 可以降解为 D-3-羟基丁酸,而后者也是人体内血液的一种正常组分。但这些材料高昂的价格限制了其在非生物医用领域中的应用。PHA 聚合物具有所有生物降解聚酯的重要特征,有兴趣的读者可以参考 Doi^[34]、Gross^[35]和 Steinbuechel^[36]等相关综述文章。

13.5 合成聚酯

聚酯是在主链重复单元上面含有羧酸酯基的一类大分子。它可以通过二元酸和二元醇的缩合反应合成,也可以通过内酯/二内酯或者羧酸二酐的开环反应制备得到。缩合反应的缺点是在缩合过程中产生的水必须除去,反应时间较长,所得产品的链长度变化较大,因此开环聚合反应是优选的合成方法。

13.6 聚乳酸

聚乳酸(PLA)最初是在1932年由Carothers研发的一类商业化产品。聚乳酸是由乳酸制备得到的脂肪聚酯,而后者可以通过生物法或者化学法生产。乳酸含有羟基和羧基两种基团。然而,传统的缩合聚合反应并不能产生高分子质量的PLA,除非反应过程中的水分通过共沸蒸馏被除去。PLA是一种不溶于水的热塑性塑料,其在微生物存在的堆肥环境中可以发生降解。PLA因其高昂的价格而主要被应用于生物医药领域,目前还在很多包装和无纺织方面得到了应用。这主要是由于PLA的生产工艺得到了大大改善,同时其经济化的生产规模也大幅度降低了成本。

聚乳酸主要有聚L-乳酸和聚(DL-乳酸)两种形式,这些聚合物可由L-乳酸和D-乳酸制备得到。聚(L-乳酸)是结晶性的聚合物,而聚(DL-乳酸)是无定形聚合物。制备高分子质量PLA最佳的合成方法是交酯(乳酸的二聚体)的催化开环本体聚合,这需要两步的过程。第一步,L-乳酸、D-乳酸或其混合物聚合成齐聚物,低相对分子质量的PLA通过酯交换反应被催化解聚为交酯。第二步,将得到的(L、D、DL或meso)交酯进行纯化并通过催化开环聚合反应制备得到PLA,该开环聚合可以在溶液或本体中进行。

由纯L-交酯制备得到的聚(L-乳酸)具有较高的熔融温度、较差的加工性能且由于其高结晶度而易于产生裂纹。聚D,L-乳酸是无定形聚合物,玻璃化转变温度为60℃,但该温度低于很多包装材料的使用温度。聚合物的性能如熔融温度、力学性能和结晶度由聚合物的结构(如L与D-乳酸的比例成分)和相对分子质量决定。类似的,聚合物的降解时间也受到结晶度和相对分子质量的影响,高分子质量和高结晶度的聚合物就需要较长的降解时间。

多篇文献已经报道^[27,37-39],PLA在其熔融温度以上具有热不稳定性,特别是在高温下水蒸气的存在会产生严重的影响,因为水蒸气会引起聚合物水解反应的发生。因此,在加工过程中就需要非常谨慎,以确保PLA不会发生降解反应。因此,在使用之前就需要使样品保持干燥,且加工过程中往往需要在氮气气氛中进行。另一个缺陷就是PLA具有较低的热变形温度,因而使其在热的食品应用方面存在不足。

聚乳酸在生物医药领域是得到广泛应用的一种材料,例如药物载体、缝合线和整形器具。在人体内,PLA被水解为单体乳酸,然后通过Kreb循环被排出体外。Cargill Dow LLC在美国Blair、Nebraska的PLA产量达到14万t/年。它们主要用于制衣熔融纺丝纤维的生产,其他应用包括食品包装,如热固性容器和饮料瓶等。乳酸单体有望作为一种新的生物基材料,并被用于制备其他化学品,如丙烯酸、环氧丙烷和乳酸乙酯。

13.7 聚羟基乙酸

聚羟基乙酸(PGA)是一种高度结晶的亲水性线性聚酯,主要被用作可吸收手术

缝合线。将羟基乙酸通过直接的缩合反应很难得到高分子质量的 PGA，这是由于缩合反应具有可逆性和体系中回咬反应的存在。因此，与 PLA 类似，热塑性 PGA 也可由乙交醇(环状二酯二聚体)的开环聚合反应制备^[19]。与其他生物降解合成聚合物相比，PGA 具有很高的结晶度(约为 35%~70%)，熔融温度为 225℃，玻璃化温度为 35℃，且该聚合物具有优异的力学性能。同时，PGA 在多种有机溶剂中不能溶解。聚羟基乙酸的水解生物降解主要是通过聚合物链上不稳定的脂肪酯链接的水解完成。PGA 最大的缺陷就是其具有非常快的降解速率(约 6 个月时间)，通常将乙交醇和交酯进行共聚以提高均聚物的性能。PGA 及其共聚物主要用于生物医药方面。在人体内，PGA 主要通过水解、非专一酯酶或羧肽酶的作用发生断裂。乙醇酸单体主要通过尿或 Krebs 循环排出体外。

13.8 聚己内酯

聚己内酯(PCL)是一种半结晶的线性脂肪聚酯，通常由己内酯的开环聚合制备得到。最初 PCL 商业化树脂具有较低的相对分子质量(15000~40000)，并且主要作为聚氨酯的前驱体和其他聚合物的助剂^[40]。Huang^[41,42]和 Woodward 等^[43]研究了在细菌存在下 PCL 的生物降解性能。在特定的条件下，PCL 在酶作用下通过聚合物链上酯键的无规水解断裂发生降解^[44]。PCL 的最大缺陷主要是熔融温度为 60℃，因而 PCL 聚合物不适合于用做较高温度下的乳饮料瓶和暴露于太阳光下的应用。

13.9 聚琥珀酸酯

通过缩合反应，利用丁二醇和琥珀酸制备了一系列生物降解聚酯，由该方法制备的聚合物的相对分子质量约为 10000，还可以用扩链剂(如二异氰酸酯或二胺)提高其相对分子质量。扩链剂通常是两官能团的低相对分子质量化合物，可以与聚合物链上的官能团发生反应。在聚酯中，其端基基团通常为羧基或羟基。商品名为 Bionolle 1000 的聚琥珀酸丁二酯的熔融指数为 1~50，可以在广泛的领域内得到应用。此外，还有一种含琥珀酸和己二酸单元的共聚物(商品名为 Bionolle 3000)。Bionolle 1000 的熔融温度为 115℃，而 Bionolle 3000 的熔融温度为 85℃。1000 系列的聚合物具有较高的结晶度和较长的降解时间。Bionolle 系列塑料产品在堆肥环境、土壤、淡水和海水中具有不同的降解时间。在加工过程中，1000 和 3000 系列聚合物都具有相对较高的稳定性。

13.10 脂肪-芳香共聚酯

这些共聚酯同时具备了脂肪聚酯的生物降解性能和芳香聚酯的优异性能，脂肪

聚酯容易发生生物降解,但是在实际应用中具有较低的热稳定性和力学性能。另一方面,芳香聚酯具有优异的应用性能但却能够耐受环境条件下的微生物^[45]。BASF 公司和 Eastman 公司利用对苯二酸、己二酸和 1,4 丁二醇制备了芳香脂肪共聚酯。Witt 等报道了一系列新型的共聚酯,这些聚合物同时具有优异的生物降解性能和应用性能^[46]。他们通过传统的本体缩合技术利用各种脂肪二元醇和不同的脂肪二元酸-对苯二酸的混合体系制备得到这些聚酯。影响聚合物生物降解性能的关键因素是芳香单元的链段长度,该长度通常要低于三聚体的长度。

13.11 聚原酸酯

这些聚合物主要用于药物的可控释放方面。最初,聚原酸酯是由 2,2 二乙氧基四氢呋喃和二乙二醇缩合制备得到的^[47]。由于聚合物中的四氢呋喃成分不具有刚性(玻璃化转变温度在人体温度附近或低于该温度),使得该聚合物不能够作为固体植入体用于药物载体。另外一种途径是利用 3,9-二亚甲基-2,4,8,10-四氧杂螺 [5,5] 十烷和二乙二醇合成聚原酸酯^[48]。这些聚合物的力学性能可以通过缩合过程中二醇化合物的选择进行控制。利用刚性的二元醇(如反式环己烷二甲醇)可以制备刚性聚合物材料,而利用 1,6 己二醇则可以制备韧性聚合物材料,还可以制备相对分子质量超过 100000 的聚合物。聚原酸酯是一类亲油性聚合物材料,在贮存过程中具有很好的稳定性且对水不敏感。

13.12 聚酸酐

聚酸酐是一类脂肪、芳香或者二者结合的水解不稳定性聚合物。首先,由纯化的二酸单体和过量的乙酸酐反应生成乙酸和酸酐齐聚物,后者在真空环境中聚合得到高分子质量的聚合物。这些聚合物经过催化反应可以合成相对分子质量达 300000 的聚合物。目前已经合成了多种聚酸酐聚合物,主要被应用于生物医药领域,如植入体和可控释放。这些聚合物容易结晶,因而这些聚酸酐具有较差的力学性能并呈现脆性。聚酸酐材料通过表面的刻蚀过程进行降解。

13.13 聚碳酸酯和聚亚胺碳酸酯

脂肪聚碳酸酯-聚三亚甲基碳酸酯的单体可以与乙交酯或交酯进行共聚合制备药物载体材料。这些脂肪聚碳酸酯在温度为 40 ~ 60℃ 时变软,主要在生物医药领域被用做生物材料。聚双酚 A 碳酸酯是另一类由双酚 A 得到的聚碳酸酯,该聚合物不具有生物降解性能,但具有优异的力学性能^[49]。将聚双酚 A 碳酸酯的羰基基团替换为亚胺基团,得到的聚亚胺碳酸酯共聚物在保留优良力学性能的同时,还具有水解不稳定性^[50]。

Pulapura 等^[51]以酪氨酸二肽代替双酚 A 制备得到了亚胺碳酸酯-亚胺共聚物, 其中的亚胺碳酸酯键在酪氨酸侧链的酚羟基上。这些亚胺碳酸酯-亚胺共聚物可以被看做假聚氨基酸^[52], 并有望被应用在生物医药领域。

13.14 共混物

将不同聚合物共混是制备新性能聚合物产品的另一个途径, 通过控制加工过程中的共混形态可以调控共混体系的性能。含有淀粉成分聚合物的共混体系已经被用于多种领域并申请了多个专利^[53-55]。在淀粉基塑料的第一个商业化应用中, 淀粉作为聚乙烯的填料, 并被认为会加速聚乙烯的降解过程。另一方面, 淀粉的加入将会降低共混体系的成本, 特别是对于生物降解脂肪聚酯体系。

淀粉也被用做生物降解材料的填料, 包括共混体系淀粉-聚氨酯、淀粉-聚乙烯-聚丙烯酸共聚物、自由基聚乙烯和丙烯酸共聚接枝体系^[56], 交联反应制备如淀粉-磺酸酯弹性体材料, 以及其他各种技术领域。Potts^[57]和 Albertsson^[58]研究了低相对分子质量聚乙烯的生物降解性能, 他们认为聚乙烯实际上不能够发生生物降解。自动抗氧化剂可以与土壤或其他环境中的金属离子发生反应生成过氧化自由基, 进而可以使共混体系中的聚乙烯降解为易于发生矿化反应的齐聚物^[59]。此外, 淀粉也可以与生物降解聚酯共混制备特定用途的材料。

通常, 天然合成聚合物的物理共混制备得到的材料具有较差的性能, 这可能是由于混合体系中两种主要聚合物成分较差的相容性所致。共混成分间的界面粘合作用和相容性对材料具有重要的影响。利用反应型共混技术, 可以增强体系中的界面相容性和其他性能, 同时具有重要的经济和商业价值。在反应型共混中, 利用含活性基团如羧基、酸酐、环氧、氨基甲酸酯、唑啉的聚合物可以原位形成接枝或嵌段聚合物。天然聚合物如蛋白质和多糖都可以看成功能化聚合物。利用反应型共混技术, 在淀粉或蛋白质含量达到 70% 时也可以使共混体系具有优异的性能, 由此可以很大程度上降低聚合物的成本。

生物降解聚酯也被用于制备共混材料, 通常共混体系可以互溶或非互溶。Jacob 等^[60]研究了二元或三元脂肪共聚酯共混物的性能, 在他们的研究中, 所有的体系都为非互溶体系。Verhoogt 等^[61]综述了含 PHA 的共混体系聚合物, 在熔融状态下制备的 PHB/PHV 共混物呈现相分离^[62]。Scandola 等^[63]的研究表明, 含无规立构的 PHB 和等规立构的 PHBV 经溶剂铸膜后, 二者也具有非互溶性。文献还报道, PHB 与纤维素酯在熔融状态下可以形成互溶混合物。需要注意的是, 由生物降解聚合物和非降解聚合物共混制备的材料应用价值有限, 因而不赘述。

13.15 水溶性聚合物

这些聚合物主要被用做各种日用品, 如清洁剂、牙膏、香波、润肤剂和软化剂,

以及工业产品如絮凝剂、增稠剂和乳化剂。这些聚合物主要是阳离子或阴离子化合物,主要用于降低泥浆粘度、增强分散度和抗沉淀性。人们往往误认为这些聚合物具有水溶性,因而不会引起污染。并不是所有的水溶性聚合物都具有生物降解性能,实际上水溶性聚合物在环境中像塑料一样能够滞留很长的时间。这些聚合物通常在环境中不易发现,因而人们没有意识到其污染性,但实际上这些水溶性聚合物同时污染着我们的湖泊、河流和海洋。

这些聚合物通常进入污水处理工厂,因此水溶性聚合物的降解设施很容易构建,与生物降解塑料产品的堆肥装置完全不同。在废水工厂中不能将清洁剂中的磷酸盐成分除去,由于磷酸盐能够在河流中促进植物的生长,因而这种潜在的富磷化作用将会引起环境的不平衡。在 19 世纪 80 年代,人们尝试使用沸石和柠檬酸进行处理。很多水溶性聚合物是由丙烯酸、甲基丙烯酸、酸酐或者集中单体的组合制备得到的。丙烯酸和马来酸的共聚物不具有生物降解性能。这些酸不具有毒性,但其长期的环境影响尚无定论。

多项研究已经表明^[64],低相对分子质量的丙烯酸共聚物具有生物降解。全规立构聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸具有生物降解性能,这表明降解过程中酶对聚合物的化学立构规整性具有选择性。生物降解聚合物聚天门冬氨酸可由天门冬氨酸的热缩合反应及随后中间产物聚琥珀酰亚胺的水解得到^[65,66]。聚天门冬氨酸存在 α 和 β 两种异构形式。随着 β 摩尔分数的增加,其性能与聚丙烯酸类似。另一种水溶性生物降解聚合物聚乙烯醇可以被用做纺织品的上胶剂,此外还可以被用做纺织中的涂布纸和粘合剂。基于亲油性聚酯的非离子型表面活性剂随着其结构的不同可以发生不同程度的生物降解^[64]。线性伯烷基乙氧基化合物很容易发生降解,而当伯烷基亲油成分上含支化结构时可以降低材料的生物降解速率。聚马来酸是一类生物降解聚酯,可被用做清洁剂。淀粉和纤维素可以被修饰制备水溶性的生物降解聚合物,羧甲基纤维素和羟甲基纤维素就是水溶性生物降解聚合物的两个例子。聚丙烯酰胺接枝淀粉已经被用做絮凝剂^[67],但其生物降解性能尚无定论。

13.16 生物降解聚合物未来的发展趋势

由表 13.2 可以清晰看出各种生物降解聚合物和通用聚合物的性能对比。然而,对于个别情况,生物降解聚合物的生产规模还比较小。Business Communication Co (BCC) 的调查研究表明北美市场的生物降解聚合物在 2000 年就达到了 11.3 万 kg。BCC (www.bccresearch.com) 预测该市场量到 2005 年将达到 15.9 万 kg。据估算,全世界范围内在 2001 年所消耗的生物降解聚合物达到了 68 万 kg^[68]。疏松充填包装材料具有最大的市场,堆肥袋居于第二,其他应用还包括农用地膜、卫生产品、涂布纸和可处理餐具。

表 13.2 生物降解聚合物和通用聚合物的性能对比

材 料	性 能					
	玻璃化转 变温度/℃	熔融温 度/℃	密度 /(g/cm ³)	断裂应 力/MPa	断裂伸 长率 (%)	弹性模 量/GPa
聚羟基丁酸酯	4	178	1.25	43	5	4
聚羟基丁酸酯-共聚-羟基戊酸酯	-4 ~ -7	130 ~ 160	1.25	20 ~ 40	8 ~ 25	1 ~ 2
聚乳酸	55 ~ 60	175	1.21	45 ~ 60	6 ~ 15	2.7 ~ 3.0
聚己内酯	-60	60	1.15	30	600 ~ 700	0.38
聚乙醇酸	35	225	1.25			7.0
聚丁二酸丁二醇酯	-32	114	1.2	40 ~ 60	170 ~ 250	0.5
聚丁二酸/己二酸丁二醇酯	-45	95	1.2			
聚对苯二甲酸/己二酸丁二醇酯	-33	110	1.25	17 ~ 22	600	0.08
低密度聚乙烯			0.93	4 ~ 16	650	0.07 ~ 0.28
线形低密度聚乙烯			0.93	13 ~ 28	900	0.04 ~ 0.08
高密度聚乙烯			0.94	22 ~ 27	1200	0.4 ~ 1.3
聚丙烯			0.9	30 ~ 40	600	1 ~ 2
聚苯乙烯	100		1.05	30 ~ 60	3 ~ 5	3.2 ~ 5.0
聚原酸酯	35 ~ 95		N/A	19 ~ 27	7 ~ 220	0.82 ~ 1.15
聚酸酐		46 ~ 49	N/A	4	85	0.045
聚亚胺碳酸酯	55 ~ 69	135	N/A	40 ~ 50	4 ~ 7	1.6 ~ 2.2

与商业化塑料相比，生物降解聚合物高昂的价格是其生产规模较小的主要原因。随着生产量的增加和加工工艺的优化，生物降解物的生产成本也将不断下降。例如，Cargill-Dow 预测，当他们年产量 14 万 t 的工厂全部运行时，PLA 的生产成本可以下降到 2 美元/kg。类似的，随着生物降解聚酯 Binolle 生产规模的提高，其生产成本也将不断下降，但与商业化塑料的生产成本仍相差甚远。

第二个不足就是这些生物降解聚合物缺少合适的堆肥处理设施。在掩埋环境中，这些生物降解聚合物塑料不发生降解。因此，只有这些聚合物确实发生生物降解，其潜在的应用优势才能被开发利用。在美国，只有在有限的市郊才建立了一些废弃食品和花园垃圾的堆肥设施，通常这些垃圾都是通过掩埋处理，同时这些设施不能够处理生物降解塑料。没有相关机构验证产品的生物降解，也没有从垃圾流中分离和收集生物降解产品的设施机构，因此这些生物降解产品很多情况下都进行掩埋处理。

从长远来看，人们应该采取一种有效的方法处理这些废弃垃圾。公众还未意识到垃圾处理的重要性和环境垃圾处理引起的最终费用问题。需要利用生命循环分析的关键指标对产品的真实成本进行评估。生命循环分析可以证明产品在其生命循环的每个阶段对环境的真实影响，包括原材料的萃取、加工成产品、运输、使用、堆肥处理和循环使用等阶段对环境的影响。需要对所有的原料、使用的能量以及生产的产品或加工过程进行评估和定量分析。然而实际上，由于很多费用不能够进行精确计算，因而也就很难得到准确的生命循环分析数据^[69]。

最后的处理系统在材料的生态平衡和生产成本方面具有重要的作用^[70]。如果生

物降解材料可以进行堆肥,且堆肥过程可以在陆地进行,那么散发物和能量将会提高环境的可持续性。根据 Gross 和 Kalra^[68]的研究,如果每年生产的 36t 的石油基聚合物被可再生资源如淀粉制备的 PLA 所取代,那么每年将节省 192 万亿 BTUs 石油燃料,同时也将减少约 10 万 t 二氧化碳的排放量。Patel^[69]的研究表明,淀粉聚合物片材需要的能量约为聚乙烯所需能量的 25% ~ 75%,而所排放的温室气体量要降低 20% ~ 80%。对于 PLA,由原料到工厂所需的能量要比聚乙烯低 20% ~ 30%,温室气体排放量也要低 20% ~ 30%。

在未来,需要从可再生资源中开发更多碳水化合物类化合物的加工工艺,同时也将促进人们对生物降解聚合物的认识。很多用于合成脂肪聚酯的二元酸和二元醇都可以从再生资源中制备得到,但其发展的持续性仍需要深入研究。利用潜在的光合成技术可以节省能源、抑制温室效应、开发生态相容性加工工艺和产品、使农业生产呈现多样化,也有可能提供新的就业机会。未来对新产品的设计要考虑加工过程中能量的排出、原材料来源、垃圾管理以及生命循环分析,这样,生物降解聚合物在未来的发展将可以很好的定位。

13.17 参考文献

- [1] *Municipal Solid Wastes in the United States – 2000 Facts and Figures*. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
- [2] Ministry of International Trade and Industry, Japan, *The Biodegradability and Bioaccumulation of New and Existing Chemical Substances*, 1983.
- [3] OECD Guide lines for Testing Chemicals (Organization for Economic Cooperation and Development), Paris, 1981.
- [4] Kaplan, D. L., Mayer, J. M., Ball, D., McCassie, J., Allen A. L. and Stenhouse, P. In *Biodegradable Polymers and Packaging*, C. Ching, D. Kaplan and E. Thomas, eds, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA, 1993, pp. 1–42.
- [5] American Society of Testing of Materials.
- [6] Shimada, M. and Higuchi, T. In: *Wood and Cellulosic Chemistry*, edited by D. N. S. Hon and N. Shiraishi, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, pp. 557–569.
- [7] T. H. McHugh, J. F. Aujard and J. M. Krochta, Plasticized whey protein edible films: water vapor permeability properties. *J. Food Sci.*, 59(2), 416–419, 423 (1994).
- [8] Kim, S. and J. M. Krochta. 1998. Polymer chain immobilization factors for whey protein-sorbitol/beeswax edible emulsion films. In *Paradigm for Successful Utilization of Renewable Resources*, D. J. Sessa and J. L. Willett (eds), AOCS Press, Champaign, IL, pp. 198–213.
- [9] Krochta, J. M. 1998. Whey protein interactions: effects on edible film properties. In *Functional Properties of Protein and Lipids*, J. R. Whitaker, F. Shahidi, A. Lopez Munguia, R. Y. Yada and G. Fuller (eds), ACS Symposium Series 708. ACS, Washington, D.C., pp. 158–167.
- [10] Borel, M., Kergomard, A. and Renard, M. F. Degradation of natural rubber by fungi imperfecti. *Agric. Biol. Chem.* 46: 877–881 (1982).
- [11] Cundell, A. M. and Mulcock, A. P. The biodegradation of vulcanized rubber. *Dev. Ind. Microbiology*. 16: 88–96 (1975).
- [12] Hutchinson, M., Ridgway, J. W. and Cross, T. Biodeterioration of rubber in contact

- with water, sewage and soil. In *Microbial aspects of deterioration of materials*. R.J. Gilbert and D. W. Lovelock eds, pp. 187–202 (1975).
- [13] Tsuchii, A. and Takeda, K. Rubber-degrading enzyme from a bacterial culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 269–274 (1990).
- [14] Tsuchii, A., Takeda, K. and Tokiwa, Y. Colonization and degradation of rubber pieces by *Nocardia* sp. *Biodegradation*: 7: 41–48 (1996).
- [15] Lafferty, R. M., Korsatko, B. and Korsatko, W. Microbial production of poly- β -hydroxybutyric acid. In *Biotechnology*. Rehm, H. J. and Reed, G. (eds). VCH Publishers, New York 135–176 (1988).
- [16] Sasikala, C and Ramana, C.V. Biodegradable Polyesters. In *Advances in Applied Microbiology*. Volume 42, Niedelman, A. I. and Lashkin, A. I. (eds), Academic Press, pp. 97–218 (1996).
- [17] Steinbuechel, A. and Valentin, H. E. Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. *FEMS Microbial Letters*. 128: 219–228 (1995).
- [18] Hocking, P. J. and Marchessault, R. H. *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Blackie, Glasgow, Chapter 4. p. 48 (1994).
- [19] Dawes, E. *Novel Biodegradable Microbial Polymers*, NATO ASI Series, Series E, Applied Sciences, Vol 186. Kluwer Academic Publisher Boston. (1990).
- [20] Bloembergen, S., Holden, D. A., Hamer, G. K., Bluhm, T. L. and Marchessault, R. H. Studies of composition and crystallinity of poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Macromolecules* 19: 2865–2871 (1986).
- [21] Byrom, D. *Biopolymers: Novel Materials from Biological Sources*. Stockton Press, New York (1991).
- [22] Siato, Y., Nakamura, S., Hiramitsu, M. and Doi, Y. Microbial synthesis and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) *Poly. Int.* 39: 169–174 (1996).
- [23] Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M. and Saito, T. Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 23: 26–31 (1990).
- [24] Kawaguchi, Y. and Doi, Y. Kinetics and mechanism of synthesis and degradation of poly(3-hydroxybutyrate) in *Alcaligenes eutrophus*. *Macromolecules*. 25: 2324–2329 (1992).
- [25] Budwill, K., Fedorak, P. M. and Page, W. J. Methanogenic Degradation of Poly(3-Hydroxyalkanoates). *Applied Environmental Microbiology*. 58: 1398–1401 (1992).
- [26] Amass, W., Amass, A. and Tighe, B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterizations of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International*. 47: 89–144 (1998).
- [27] Ramkumar, D. H. R. and Bhattacharya, M. Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polymer Engineering and Science*. 38: 1426–1435 (1998).
- [28] Poirier, Y., Dennis, D. E., Klomparens, K. and Somerville, C. Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in transgenic plants. *Science* 256: 520–523 (1992).
- [29] Nakashita, H., Arai, Y., Yoshioka, K., Fukui, T., Doi, Y., Usami, R., Horikoshi, K. and Yamaguchi, I. Production of Biodegradable Polyester by Transgenic Tobacco. *Bioscience Biotechnology Biochem.* 63: 870.
- [30] John, M. E. and Keller, G. Metabolic Pathway Engineering in Cotton: Biosynthesis of Polyhydroxybutyrate in Fiber Cells. *Proc. Natl. Academy of Sci. USA* 93: 12768–12773.
- [31] Houmiel, K. L., Slater, S., Broyles, D., Casagrande, L., Colburn, S., Gonzales, K.,

- Mitsky, T. A., Reiser, S. E., Shah, D., Taylor, N. B., Tran, M., Valentin, H. E., Gruys, K. J. Poly (β -hydroxybutyrate) production in oilseed leucoplasts of *Brassica napus*. *Planta* 209: 547–550 (1999).
- [32] Slater, S., Mitsky, T. A., Houmiel, K. L., Hao, M., Reiser, S. E., Taylor, N. B., Tran, M., Valentin, H. E., Rodriguez, D. J., Stone, D. A., Padgett, S. R., Kishore, G. and Gruys, K. J. Metabolic Engineering of *Arabidopsis* and *Brassica* for poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer production. *Nature Biotechnology* 17: 1011–1016 (1999).
- [33] Moire, L., Rezzonico, E. and Poirier, Y. Synthesis of novel biomaterials in plants. *J. Plant Physiology*. 160: 831–839 (2003).
- [34] Doi, Y. *Microbial Polyesters*. VCH Publishers (1990).
- [35] Gross, R. A. Bacterial Polyesters: Structural Variability in Microbial Synthesis. In *Biomedical Polymers*. S. W. Salaby ed. Hanser Publisher, pp. 172–188 (1994).
- [36] Steinbuechel, A. Polyhydroxyalkanoic acids. In *Biomaterials: Novel Materials from Biological Sources*. D. Byrom ed. Stockton Press, New York, pp. 123–213 (1991).
- [37] McNeil, I. C. and Leiper, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates I. Polylactide – general features of degradation under programmed heating conditions. *Polym. Degrad. Stab.*, 11, 267–285, 309 (1985).
- [38] McNeil, I. C. and Leiper, H. A. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates II. Polylactide – degradation under isothermal conditions, thermal-degradation mechanisms and photolysis of the polymer. *Polym. Degrad. Stab.*, 11, 309–326 (1985).
- [39] Jamshidi, K., Hyon, S. H. and Ikada, Y. Thermal characterization of polylactides. *Polymer*. 29: 2229–2234 (1988).
- [40] Brydson, J. A. *Plastics Materials*, 6th edn, p. 718. Butterworth-Heinemann Ltd, UK (1995).
- [41] Benedict, C. V., Cameron, J. A. and Huang, S. J. Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and yeast. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 335–342 (1983).
- [42] Benedict, C. V., Cook, W. J., Jarrett, P., Cameron, J. A., Huang, S. J. and Bell, J. P. Fungal degradation of polycaprolactones. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 327–334 (1983).
- [43] Woodward, S. C., Brewer, P. S., Moatamed, F., Schindler A. and Pitt, C. G. The intracellular degradation of Poly(ϵ -caprolactone). *J. Biomed. Mater. Res.*, 19, 437–444 (1985).
- [44] Pitt, C. G. In *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems*. M. Chasin and R. Langer eds p. 17. Marcel Dekker, NY (1990).
- [45] Witt, U., Muller, R. J., Augusta, J., Widdecke, H. and Decker, W. D. Synthesis properties and biodegradability of polyesters based on 1,3-propanediol. *Macromol Chem. Phys.*, 195: 793–802 (1995).
- [46] Witt, U., Muller, R. J. and Decker, W. D. New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties. *J. Environ. Poly. Degrad.* 3: 215–223 (1995).
- [47] Heller, J. and Daniels, A. U. Poly (ortho esters). In *Biomedical Polymers*. S. W. Salaby ed. Hanser Publisher, pp. 35–67 (1994).
- [48] Heller, J., Penhale, D. W. H. and Helwing, R. F. Preparation of poly(ortho esters) by reaction of dikene acetals and polyols. *J. Polym. Sci. (Polym. Lett. edn)* 18: 619–624 (1980).

- [49] Goodman, I. and Rhys, J. A., eds, *Polycarbonates in Polyester*. Elsevier Publishing, New York, NY, pp. 141–153 (1965).
- [50] Kohn, J. and Langer, R. Poly(iminocarbonates) as potential biomaterials. *Biomaterials* 7: 176–182 (1988).
- [51] Pulapura, S., Li, C. and Kohn, J. Structure-property relationships for the design of polyiminocarbonates. *Biomaterials*, 11: 666–678 (1990).
- [52] Nathan, A. and Kohn, J. Amino acid derived polymers. In *Biomedical Polymers*. S. W. Salaby ed., Hanser Publisher, pp. 117–151 (1994).
- [53] Bastioli, C., Bellotti, V., Del Giudice, L., Del Tredici, G., Lombi R. and Rallis, R. PCT Int. Patent Appl. WO 90/10671 (1990).
- [54] Lay, G., Rehm, J., Stepto, R. F., Thoma, M., Sachetto, D., Lentz J. and Silbiger, J. U.S. Pat. 5,095,054 (1992).
- [55] Vaidya, U. R. and Bhattacharya, M. Compositions of Biodegradable Natural and Synthetic Polymers. US Pat. 5,321,064 (1994).
- [56] Narayan, R. In *Assessment of Biobased Materials*, H. L. Chum, ed., Report SERI/TR 234-3610, Solar Energy Research Institute, Colorado, pp. 7.1–7.25 (1989).
- [57] Potts, J. E. In *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H. H. J. Jellinek, ed., Elsevier, Amsterdam, p. 617 (1978).
- [58] Albertsson, A. C. Biodegradable Polymers. *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, A30(9), 757–760 (1993).
- [59] Griffin, G. J. L. In *Proceeding of Symposium on Degradable Plastics*, The Society of Plastics Industry, Inc., Washington D. C., pp. 47–49 (1987).
- [60] Jacob, J., Mani, R. and Bhattacharya, M. Compatibility and Properties of Biodegradable Polyester Blends. *J. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 40(12): 2003–2014 (2002).
- [61] Verhoogt, H., Ramsay, B. A. and Favis, B. D. Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkoanates). *Polymer* 35: 5155–5169 (1994).
- [62] Pearce, R. P. and Marchessault, R. H. Melting and Crystallization in Bacterial Poly(β -hydroxyvalerate), PHV, and Blends with Poly(β -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *Macromolecules*. 27: 3869–3874 (1994).
- [63] Scandola, M., Ceccoruli, G. and Pizzoli, M. Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with cellulose esters. *Macromolecules*. 25: 6441–6446 (1992).
- [64] Swift, G. Water-soluble polymers. *Polymer Degradation and Stability* 45: 215–231 (1994).
- [65] Wolk, S. K., Swift, G., Paik, Y. H., Yocom, K. M., Smith, R. L. and Simon, E. S. One- and two-dimensional NMR characterization of poly(aspartic acid) prepared by thermal polymerization of L-aspartic acid. *Macromolecules*. 27: 7613–7620 (1994).
- [66] Roweton, S., Huang, S. J. and Swift, G. Poly(aspartic acid) – synthesis, biodegradation, and current applications. *Journal of Environmental Polymer Degradation*. 5: 175–181 (1997).
- [67] Singh, R. P., Nayak, B. R., Biswal, D. R., Tripathy, T. and Banik, K. Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment. *Materials Research Innovations*. 7: 331–340 (2003).
- [68] Gross, R. A. and Kalra, B. Biodegradable polymers for the environment. *Science*. 297: 803–807 (2002).
- [69] Patel, M. P. Do biopolymers fulfil our expectations concerning environmental benefits. In *Biodegradable Polymers and Plastics*. Emo Chiellini and Roberto Solaro eds. Kluwer Academic/Plenum Publishers, pp. 83–102 (2003).
- [70] Narayan, R. and Patel, M. Review and analysis of biobased product LCA.

第 14 章 生物降解机理

S Matsumura, Keio University, Japan

14.1 前言

目前，生物降解聚合物的产量迅速增长。基于各种因素，如聚合物的结构、化学或酶改性、共混或机械处理等，人们开发了各种生物降解聚合物材料。这些因素与聚合物的生物降解行为以及物理、化学性能密切相关。要设计和开发新型生物降解聚合物，就需要对生物降解机理进行详细研究和深入理解。而且，利用环境或酶降解机理可以将丰富的天然资源和废弃聚合物转化为有用的材料（通过化学循环）或新的化学原料。图 14.1 总结了环境中聚合物降解的各种模式。

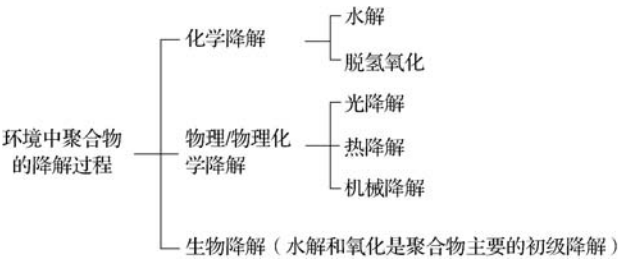
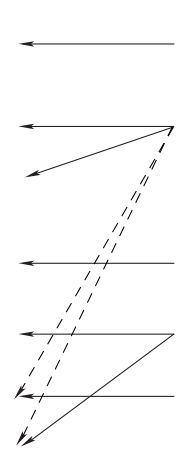


图 14.1 环境中聚合物的降解模式

聚合物材料在环境中经过生物、化学或物理（机械）作用可以发生降解，聚合物往往会受到这些因素的协同作用。通常，聚合物的生物降解会涉及连续的化学反应，如水解、氧化、还原等，有时还伴随着环境中活性微生物的作用。生物作用主要是酶作用的反应，典型的例子就是在水解酶作用下发生的水解反应和在氧化还原酶作用下发生的氧化反应。前者的反应速率要比后者快很多。水解酶主要对酯键、碳酸酯键、酰胺、内醚糖等可以发生水解的链接发生作用，并生成相应的低相对分子质量齐聚物。氧化还原酶主要使烯键、羰基、酰胺、氨基甲酸酯等发生氧化或还原反应。

碳氢化合物如聚乙烯、天然橡胶或聚异戊二烯橡胶、木质素和煤在生物降解过程中首先在氧化还原酶（如加氧酶、羟化酶、单加氧酶、过氧化物酶和氧化酶）的作用下发生氧化反应。表 14.1 列出了聚合物主链的结构及与其降解相关的特定降解酶。然而需要注意的是，降解过程可以在环境中通过厌氧或喜氧行为发生。本章将总结聚合物通常的生物降解机理以及一些常见聚合物特殊的生物降解机理。

表 14.1 聚合物主链的结构及特定的降解酶

主链结构	聚合物	催化初级降解的酶	
C-C 链接	聚乙烯、天然橡胶、聚异戊二烯、木质素		1 氧化还原酶 1.1 过氧化酶、氧化酶、木质素过氧化酶、脱氢酶
β -羟基	聚乙烯醇		1.2 脱氢酶、氧化酶、过氧化酶
醚键连接	聚乙二醇、聚丙烯二醇		
酯键连接	聚酯、聚羟基烷酸酯、聚己内酯、聚 L 乳酸		2 水解酶 2.1 聚羟基烷酸酯解聚酶、脂肪酶、酯酶、蛋白酶
碳酸酯键连接	聚碳酸酯		2.2 脂肪酶、酯酶
亚胺键连接	蛋白质、聚赖氨酸、聚谷氨酸、聚天门冬氨酸		2.3 蛋白酶
氨基甲酸酯键连接	聚氨酯		

14.2 生物降解机理

生物降解聚合物通常经历两步（初步降解和最终的生物降解）。初步降解过程是聚合物主链断裂形成低相对分子质量的可以被微生物同化的碎片（图 14.2）。相对分子质量的降低主要是由于水解或氧化反应使聚合物链断裂。在有酶或无酶存在的环境中，利用环境中的水可以使聚合物发生水解。在这种情况下，自动催化体系如热或金属催化可以促进聚合物的水解。氧化断裂主要在氧气、金属催化剂、光或酶作用下发生。需要注意的是，聚合物链在机械应力如弯曲、压力或拉伸作用下也可以发生断裂。降解过程中生成的低相对分子质量碎片进入微生物细胞中，进一步发生

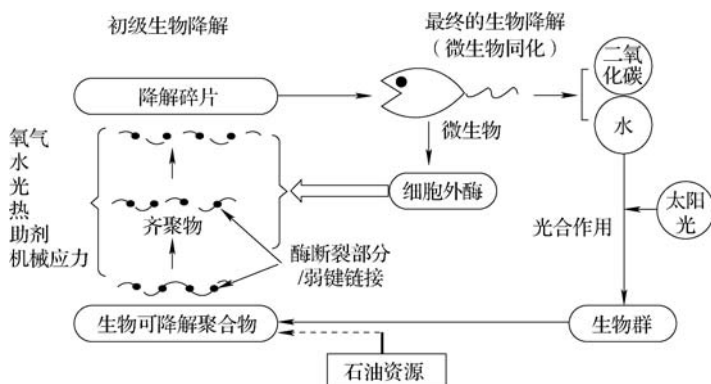


图 14.2 生物降解聚合物的生物降解过程

同化作用转化为二氧化碳、水、微生物细胞或喜氧环境中的代谢产物。在厌氧环境中，同化作用不生成二氧化碳和水，而甲烷成为了主要产物。本节将对降解过程中的一些现象，如聚合物链的断裂、降解方式和酶催化的主要降解机理等进行综述。

14.2.1 聚合物链的断裂

聚合物以两种方式发生链的断裂，即外切型解聚和内切型无规断裂。在前一种情况下，聚合物链由链端发生断裂，所形成的水溶性单体或齐聚物进入反应介质中。在该过程中聚合物残留成分相对分子质量的降低速率较低（图 14.3，曲线 a），聚乙烯醇的生物降解过程就是一个典型的例子。在后一种情况下，聚合物链发生无规断裂。聚合物残留部分相对分子质量的降低速率较高（图 14.3，曲线 b）（Sawada, 1986），同时残留部分的力学性能也迅速降低。在聚合物链断裂的过程中，降解主要发生在弱链接部位。也就是说，聚合物主要是在物理化学作用下通过相对较弱的链接部位的断裂完成降解。聚苯乙烯和聚丙烯酸甲酯的热降解就是典型的例子。

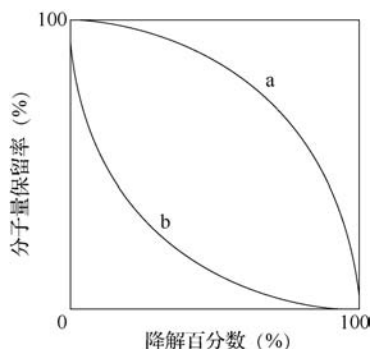


图 14.3 降解过程中残留聚合物的相对分子质量变化
a—外切型解聚反应 b—内切型无规断裂

14.2.2 塑料的降解位点

通常，材料的无定形区最容易在酶或非酶环境中发生水解，这主要是由于水很容易渗入无定形区域的缘故。根据材料上的降解位点，塑料主要有两种降解方式，即表面刻蚀降解和本体降解。当有碱催化剂或酶存在时，或者水分子很难扩散进入本体中时，主要在表面发生降解。在表面降解过程中，可以观察到有球粒的形成，且经过降解初始阶段之后，样品的质量迅速减少。根据样品的形状、厚度和结晶度，在降解过程中其力学性能也发生不同的变化。

14.2.3 水解降解机理

聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯和聚酰胺主要通过水解在初级降解阶段成为低相对分子质量的齐聚物，随后在微生物降解过程中被微生物消化吸收。图 14.4 为可水解聚合物的典型水解降解过程。水解降解可以分为两种类型，即催化水解和非催化水解。催化水解又可以分为外部催化水解和内部催化水解。前者包括由水解酶（如解聚酶、酯酶、脂肪酶和甘油水解酶等）催化的酶降解和非酶（如环境中的碱金属和固体酸等）催化的降解；后者主要由聚合物链端基的羧基自动催化完成降解。通常，酶促降解过程总伴随着非酶催化过程的发生。

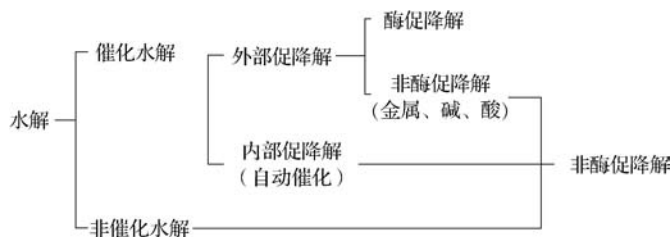


图 14.4 可水解聚合物的典型水解降解过程

14.2.4 混合降解机理

除了简单的水解降解过程，生物降解聚合物还存在一些其他降解机理，其中就包括自由基机理的氧化降解。对于不可水解的聚合物，氧化降解过程是其主要机理，如聚烯烃、天然橡胶、木质素和聚氨酯。对于很多聚合物，在环境中水解和氧化降解往往同时发生。

14.3 天然聚合物的生物降解机理

蛋白质和碳水化合物是最主要的可再生生物聚合物，并被广泛应用于工业和医药领域。很多水解酶可以催化蛋白质和碳水化合物的初级水解过程。除了这些聚合物，还有一些较低含量的聚合物，如天然橡胶、核酸和木质素。在本节中，对于很多丰富的和已经熟知的天然聚合物，如蛋白质、纤维素、淀粉、角素、壳多糖、核酸及其衍生物的生物降解机理不再进行阐述，可以参考其他相关综述和教材。

14.3.1 天然橡胶和反式聚 1,4 异戊二烯

橡胶可以分为天然橡胶、具有确定相对分子质量的交联网状结构硫化天然橡胶和合成聚烯烃类橡胶。其中，只有硫化或未硫化天然橡胶和合成聚异戊二烯橡胶具有生物降解。除了在橡胶工厂，天然橡胶还可以在很多草或植物种类中发现。因此，天然橡胶降解微生物在环境中具有广泛的分布，天然橡胶可以被各种微生物所降解。降解过程通过聚合物链上双键的氧化反应得以引发，橡胶残留物上双键含量不断降低，同时可以观察到羰基、过氧化基团和环氧基团的形成（Cundell 和 Mulcock, 1975）。

Tsuchii 等由土壤中分离出两种橡胶降解微生物菌株，即放射菌类 *Nocardia* sp 菌株 835A 和 *Xanthomonas* sp 菌株 35Y。在生长初始阶段，有机体主要在不溶性橡胶基质上进行生长，细胞紧紧吸附在橡胶表面（Tsuchii 等, 1985；Tsuchii 和 Tokiwa, 1999a,b）。菌株 35Y 在天然橡胶乳胶上的生长速度较慢，同时分泌出细胞外橡胶降解酶（Tsuchii 和 Takeda, 1990）。天然橡胶经酶促降解成为主要由 2 或 113 个异戊二烯单元组成的聚合物碎片，每个碎片含有醛和酮端基基团。如图 14.5 所示，碎片具有很高的专一性，主要是 12-氧-4,8-二甲基十三-4,8-二烯-1-ol，氧化酶催化天然橡胶

降解, 需要设计一种对此类材料可行的生物转换方法。木质素降解的唯一一种有机途径是担子菌类的白色腐质真菌或相关的木材腐烂真菌的作用 (Kirk 和 Cullen, 1998)。作为真菌细胞外的木质素改性酶、虫漆酶、过氧化物酶和锰过氧化物酶是最常见的, 并且也有人研究过其反应机理。因为木质素材料的高分散性, 木质素降解的详细机理尚未有人作深入研究。但已经有许多优秀的综述文献发表 (Fritsche 等, 1999; Hatakka, 2001)。

14.3.3 煤炭

在地球上广泛沉积的煤炭是一种重要的化石资源, 并且可能比石油资源还要丰富。因此煤炭可能再次变为一种重要而且通用的原材料, 由此可以制备各种第二代碳原料化合物。在将煤炭生物转化为低相对分子质量化合物的过程中, 生物过程是一个环境友好性过程, 这样可以节省煤炭衍生化学工业的能量。

煤炭是一种复杂的非均相网状聚合物, 在芳香结构之间以脂肪和醚键连接。煤炭主要有两种生物转化过程, 即增容和解聚。可以促使煤炭溶解为黑色液体的各种微生物包括喜氧细菌、放射菌和霉菌。增容过程主要是一个非酶过程, 偶尔涉及到螯合和水解酶。增容过程也被 Fakoussa 等 (1997) 称为 ABC 体系。该体系随后又被拓展为 ABCDE 体系, 如图 14.6 所示, 该拓展体系可以描述褐煤的生物转化过程中的机理 (Fakoussa 和 Hofrichter, 1999; Hofrichter 和 Fakoussa, 2001)。

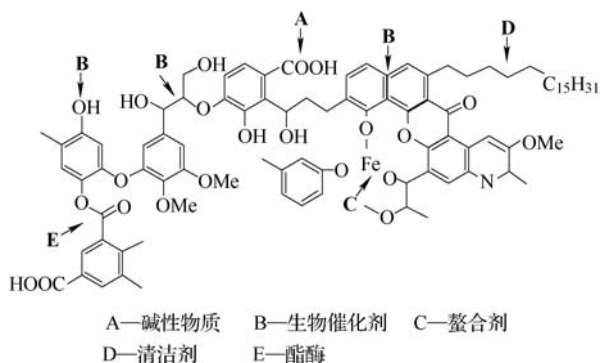


图 14.6 褐煤生物转化的 ABCDE 机理

ABCDE 体系中的各元素说明如下:

- 1) 碱性基质。由于煤炭腐殖酸中含有大量的羧基基团, 因而可以被碱增容, 并形成黑色的水溶性盐溶液 (Quigley 等, 1989)。介质中的碱性条件可以通过碱性代谢物的分泌进行调节, 例如铵离子和生物胺。在含有一价或二价的金属有机酸生长基质中, 微生物可以释放出自由碱 (Holder, 1995)。
- 2) 氧化酶生物催化体系。这种酶体系包括过氧化物酶, 如锰过氧化物酶、木质素过氧化物酶, 以及其他过氧化物酶和酚氧化酶如虫漆酶, 还有低相对分子质量试剂, 如草酸盐和苹果酸盐。
- 3) 螯合剂。螯合分子可以除去煤炭网状聚合物结构中桥链上的络合金属离子。
- 4) 清洁剂。化学或生物活性剂可以增容煤炭或者从煤炭中萃取特定的化合物, 这些化合物主要与煤炭中的脂肪成分相关联。
- 5) 酯酶。褐煤的增容主要归因于水解酶 (如酯酶) 的作用, 酯酶可以断裂酯键

和煤炭分子中其他可水解键接（图 14.6）。

煤炭的初级降解主要是在细胞外过氧化物酶的作用下其结构上碳碳共价键和醚键的断裂（Fritsche 等，1999）。木质素水解真菌中的木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶可以将煤炭解聚并释放出棕黄酸，该降解过程是以共代谢的方式进行的。

14.4 聚酯的生物降解机理

根据合成方法，生物降解聚酯可以分为化学合成聚酯和生物合成聚酯。化学合成聚酯包括二元醇和二元酸，以及羟基酸的缩合产物。微生物合成生物聚酯主要是羟基烷酸的缩合物。在降解初始阶段，这些聚酯都可以在酯键部位水解，发生生物降解并生成低相对分子质量的中间产物。

14.4.1 化学合成脂肪聚酯的生物降解

化学合成生物聚酯的生物降解很大程度上受到聚合物的化学结构和物理化学性能如聚合物的熔融温度和结晶度的影响（Tokiwa 等，1998；Tokiwa 和 Jarerat，2004；Albertsson 和 Ljungqvist，1988a, b；Mathisen 和 Albertsson，1999）。随着熔融温度的增加，聚合物的降解速率降低（Tokiwa 和 Suzuki，1981）。同时，聚合物分子的取向也可以影响降解速率。通过对脂肪酶催化聚酯生物降解过程的研究，也可以促进对塑料降解过程的研究（Tokiwa 和 Suzuki，1977a），脂肪酶可以使聚合物分子主链上的酯键链接发生无规断裂（Tokiwa 和 Suzuki，1977b；Nakayama 等，1997，1998）。聚酯的生物降解过程中，可以通过简单的非酶催化或酶催化水解使聚合物链发生断裂（Kasuya 等，1998；Holland 等，1986；Reeve 等，1994）。

聚己内酯

聚己内酯（PCL）是由己内酯的开环聚合反应制备得到的。高分子质量的 PCL 是全结晶聚合物，并具有较低的熔融温度（60℃），在室温下是坚韧的半刚性材料。早在 19 世纪 70 年代，已经研究了 PCL 的生物降解性能（Fields 等 1974；Tokiwa 和 Suzuki，1977a, b）。在多种生物环境中，PCL 都具有生物降解性能（Benedict 等，1983；Albertsson 和 Edlund，1998）。然而，在很多环境中，PCL 的生物降解速率比生物聚酯和淀粉的低很多。可以使 PCL 发生降解的微生物在自然界中分布很广（Benedict 等，1983；Nishida 和 Tokiwa，1993）。

图 14.7 给出了 PCL 的降解机理示意图，聚合物链首先发生水解生成 6-羟基正己酸，然后生成 ω -氧化中间产物、 β -氧化中间产物和乙酰基-CoA，后者在 TCA 循环中可以进一步发生降解（图 14.7，Pitt 等，1981）。在生物降解过程中，聚合物的相对分子质量降低，同时伴随着相对分子质量分布变宽（Benedict 等，1983）。随着降解的发生，PCL 的结晶度提高，表明降解首先发生在无定形区域（Albertsson 等，1998；Albertsson 和 Varma，2002）。研究表明，PCL 与植物表皮的角质聚酯结构是

(PBST) 的酶促降解机理 (Honda 等, 2003)。在降解产物中, 含一个对苯二甲酸的六聚体占有最大的组分, 而只含琥珀酸单元的五聚体组成了第二大组分。各种齐聚物碎片经过二次水解之后可以转化为琥珀酸 4-羟基丁酯 (BS) 和对苯二甲酸 4-羟基丁酯 (BT)。三聚体 SBS 和 SBT 则以不确定的机理进行缓慢的水解。PBST 的降解过程被认为是一个内部水解的过程 (Honda 等 2003)。

14.4.2 聚乳酸和聚乙醇酸

聚羧基酸如聚乙醇酸 (PGA) 和聚乳酸 (PLA) 是具有较高熔点的结晶聚合物。乳酸可以由发酵过程制备得到, PLA 可以替代由石油化学物质制备的各种传统塑料产品。在通常的使用和贮存条件下, PLA 具有高度的稳定性; 在使用之后, PLA 可以在堆肥设施中快速发生降解 (Kawashima 等, 2002)。PLA 在缓冲溶液中的非酶水解速率要远低于 PGA, 这是由于 PLA 本身具有甲基亲油性基团。PLA 在缓冲溶液中的水解降解性能已经得到了深入研究, 特别是在生物医药领域应用的 PLA 材料 (Leenslag 等, 1987; Tsuji 和 Nakahara, 2002)。另一方面, PLA 的生物降解过程已经得到证实。但 PGA 由于其较高的水解速率, 因而其降解性能还没有得到详细阐明。

聚乳酸的生物降解

与 PHB、PCL 和 PBS 的降解微生物相比, PLA 的降解微生物在环境中具有有限的分布且非常罕见 (Nishida 和 Tokiwa, 1993; Pranamuda 等, 1995, 1997; Tokiwa 和 Pranamuda, 2001)。在自然环境中, PLA 主要通过两步反应发生降解。在初步降解阶段, 在一定的温度和湿度条件下, PLA 发生非酶催化水解。在第二阶段的降解过程中, PLA 的相对分子质量降低到 10000 ~ 20000, 土壤中的微生物开始消化低相对分子质量的齐聚物和乳酸, 并生成二氧化碳和水 (Torres 等, 1996; Pranamuda 等, 1997; Pranamuda 和 Tokiwa, 1999; Ho 和 Pometto, 1999, Meinander 等, 1997; Jarerat 和 Tokiwa, 2001; Jarerat 等, 2002, 2003; Lunt, 1998; Hakkarainen 等, 2000)。在实际堆肥环境中的活化发酵过程中, 表明 PLA 与有机垃圾具有类似的生物降解性能。经过 10 天之后, 60% 的 PLA 可以转化为无机物质; 经过 20 天之后, 90% 以上都发生了降解 (Kawashima 等, 2002)。除了这种两步过程机理, PLA 还可以在单一阶段过程中直接被微生物作用发生降解 (Mochizuki, 2002)。

最初, 以 *Amycolatopsis* 菌株 HT-32 作为 PLA 的降解微生物 (Pranamuda 等, 1997), 该报道进一步促进了对微生物降解 PLA 的研究。PLA 降解微生物主要分布在该菌种中 (Pranamuda 和 Tokiwa, 1999; Ikura 和 Kudo, 1999; Tokiwa 等, 1999a; Nakamura 等, 2001)。研究还发现, 这种放射菌种除了对 PLA 具备降解能力, 还对丝蛋白具备降解能力, 这可能是由于 L-丙氨酸和 L-乳酸具有立体化学结构相似性所致。丝蛋白可以作为一种非常有效的培养基质并促使 *Amycolatopsis* 菌株 41 产生酶 (Pranamuda 等, 2001)。PLA 降解 *Bacillus* 菌株也可由堆肥环境中分离得到 (Tomita 等, 1999; Sakai 等, 2001)。

聚乳酸的酶促降解

PLA 可由蛋白酶 K 促降解, 蛋白酶 K 是一种真菌丝氨酸蛋白酶 *Tritirachium Album*。很多传统方法中对 PLA 生物降解过程的研究都采用蛋白酶 K (MacDonald 等, 1996; Moon 等, 2003; Matsumura 等, 1999a; Tsuji 和 Ishizaka, 2001; Cai 等, 1996; Iwata 和 Doi, 1998; Tsuji 和 Miyauchi, 2001)。Pranamuda 等 (2001) 由 *Amycolatopsis* 菌株 41 中分离纯化得到 PLA 降解酶, 该酶可以使酪蛋白、丝蛋白和 PLA 发生降解, 而不能使 PCL 和 PHB 发生降解。在类似的研究中, 由 *Amycolatopsis* 菌株 K401-1 中分离纯化得到的 PLA 解聚酶对 PLA、丝蛋白和酪蛋白具有很好的降解能力, 而对 PCL 和 PHB 不具备降解能力 (Nakamura 等, 2001)。PLA 降解酶可以选择性地断裂丝蛋白中 L-丙氨酸单元异构体上的酯键链接 (Tokiwa 和 Jarerat, 2004)。同时, 与 D-乳酸单元相比, L-乳酸单元优先发生降解 (Reeve 等, 1994; MacDonald 等, 1996)。组织酯酶、链霉蛋白酶和菠萝蛋白酶等酶也可以影响到 PLA 的降解。PLA 降解酶是一种蛋白质酶, 它可以识别 PLA 中的 L-乳酸重复单元 (Vert, 2002)。

14.4.3 生物合成聚酯的生物降解

很多喜氧和厌氧生物种在受限营养条件下, 并在充分的碳源存在下可以积聚聚(R-3-羟基烷酸酯)聚酯, 其中最常见的就是聚(R-3-羟基丁酸酯) (PHB)。PHB 主要存在于细菌膜以及大量的植物和动物组织中 (Hocking 和 Marchessault, 1994)。在喜氧细菌的作用下, PHA 可以完全降解生成二氧化碳和水 (Jendrossek 和 Handrick, 2002; Tokiwa 和 Calabria, 2004)。文献中对 PHA 在土壤 (Mergaert 等, 1993)、海水 (Dio 等, 1992a) 和河水 (Doi 等, 1996) 中的生物降解分别进行了阐述。PHA 的生物降解过程可以分为两类, 即细胞外降解和细胞内降解。PHA 的生物降解速率主要依赖于环境条件, 如温度、湿度、pH 值、养分供应情况, 以及 PHA 自身结构因素, 如单体的组成、结晶度、添加剂和表面积等 (Abe 和 Doi, 2002)。

图 14.9 给出了 PHB 细胞内生物降解路线图和生物合成路线图 (Muller 和 Seebach, 1993; Senior 和 Dawes, 1971, 1973; Doi 等, 1992b; Haywood 等, 1988)。PHB 首先由 PHB 解聚酶解聚生成 R-3-羟基丁酸 (R-3-HB) 或 R-3HB 的齐聚物。后者可以被齐聚物水解酶进一步解聚为 R-3HB。R-3HB 与 NAD^+ 脱氢生成乙酰乙酸, 并在 ATP 存在下和乙酰乙酸-CoA 合成酶的作用下与 CoA-SH 发生酯化反应生成乙酰乙酸-CoA。乙酰乙酸-CoA 可以在酮硫解酶的存在下降解成为乙酰 CoA, 这种化合物可以进入三碳酸循环并在喜氧环境中转化为二氧化碳和水。

细胞外降解酶对 PHB 在环境中的降解具有重要的作用。通过在环境中分泌解聚酶, 一些细菌可以将细胞外的 PHA 作为碳源并在其上进行生长 (Nakayama 等, 1985; Shirakura 等, 1986; Fukui 等, 1988; Saito 等, 1989)。文献中已经对

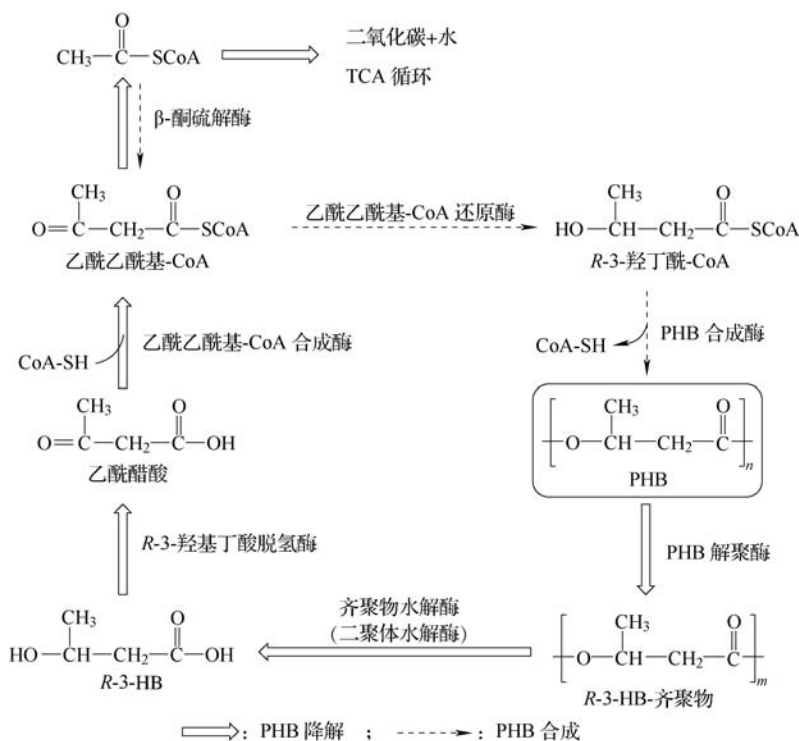
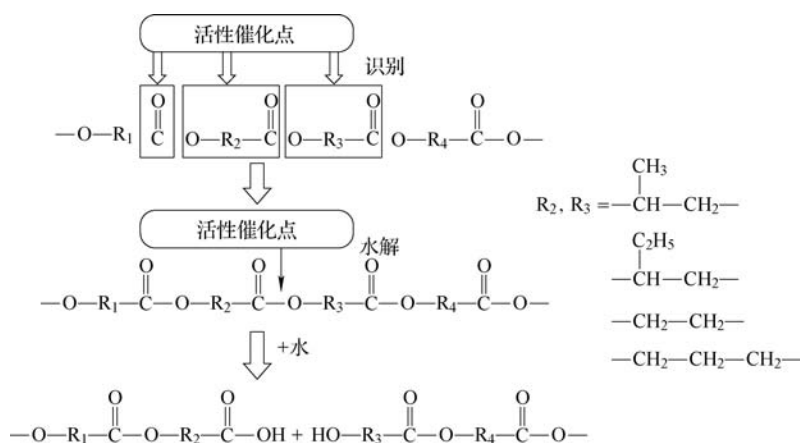


图 14.9 PHB 细胞内生物降解路线图和生物合成路线图

多个 PHB 解聚酶进行了纯化和表征 (Tanio 等 1982; Mukai 等 1993; Yamada 等, 1993; Jendrossek 等, 1993; Klingveil 等, 1996; Uefuji 等, 1997)。PHB 解聚酶主要有催化区域、基质键合区域和两个区域之间的链接区。PHB 解聚酶的基质键合区主要通过疏水作用吸附到水不溶性聚合物链上；催化区域可以水解 PHA 的酯键链接。细胞外解聚酶可以将 PHB 降解为齐聚物，主要是二聚体和少量的 3HB 单体。分泌的细胞外二聚体水解酶可以将齐聚物进一步降解为 R-3HB 单体 (Tanaka 等, 1981)。由 *Alcaligenes faecalis* T1 分离和纯化得到的解聚酶只能将三聚体或四聚体羟基末端临近的第二个酯键链接断裂，该解聚酶作为五聚体或更高聚合物齐聚物的一种外切型酶并具有外切水解酶活性 (Marchessault 等, 1990; Shirakura 等, 1986)。

PHB 经解聚酶解聚得到的水溶性无规共聚物产品实际上是单体、R-3HB 齐聚物和羟基烷酸酯单元的混合物。如图 14.10 所示为由 Abe 等 (1995) 推理的由 *Alcaligenes faecalis* 分离得到的 PHB 解聚酶催化 PHA 聚合物上酯键链接水解的示意图。PHB 解聚酶上催化区域的活性点至少可以识别三个单体单元并将其作为基质。催化位点可以与含羟基端基 R1 单元上的羧基基团发生作用并与基质结合，这样就可以使催化区域中活性点处的第二个酯键发生水解反应 (Abe 和 Doi, 2002)。



14.5 聚碳酸酯和聚醚的生物降解机理

14.5.1 聚碳酸酯

双酚 A 型芳香碳酸酯在很多领域中被广泛用作商品塑料，这些材料具有很强的耐水解能力。另一方面，脂肪聚碳酸酯是一种具有生物降解和生物相容性的塑料，特别是可以应用在医药领域。脂肪聚碳酸酯的生物降解性能也得到了深入研究，很多可以降解脂肪聚碳酸酯的微生物菌株也被分离纯化（Pranamuda 等，1999）。分离纯化后的 *Roseateles depolymerans* 菌株 61A 可以使聚己二醇碳酸酯发生降解（Suyama 等，1999）。由 *Pseudomonas* sp. 分离得到的脂蛋白酯酶可以使聚丁二醇碳酸酯发生降解并生成丁二醇碳酸酯齐聚物。如图 14.11a 所示，该齐聚物可以被进一步降解为较

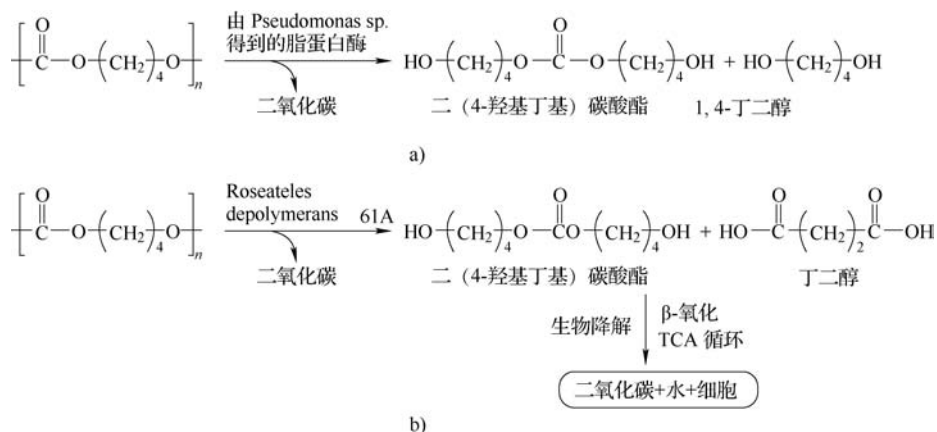


图 14.11 聚碳酸酯的酶促降解过程

小的单元,如二(4-羟基丁烷)碳酸酯和1,4-丁二醇(Suyama和Tokiwa,1997)。在聚碳酸酯的微生物降解过程中,同时释放二氧化碳并将二元醇氧化为二元酸。也就是说,在*Roseateles depolymerans*菌株61A的存在下,聚6-羟基己烷碳酸酯可以生成二6-羟基己烷碳酸酯和己二酸,聚4-羟基丁烷碳酸酯可以生成二4-羟基丁烷碳酸酯和丁二酸。暂时积聚的中间产物也将被环境中的微生物进一步消化为二氧化碳和微生物细胞(Tokiwa,2003a)。

文献中还对各种共聚碳酸酯的生物降解性能进行了报道。首先对含交酯成分的共聚碳酸酯的生物降解和酶促降解性能进行了广泛研究(Matsumura等,1999a;Liu等,2003;Tsutsumi等,2002,2003a,b;Pego等2003a,b;Kim和Lee,2002a,b),此外还对含氨基己酸酯键的共聚碳酸酯的生物降解和酶促降解进行了研究(Tang等,2002,2003a,b;Matheson等,2002)。还有文献对生物降解三嵌段共聚碳酸酯进行了阐述(Zhou等,2004)。

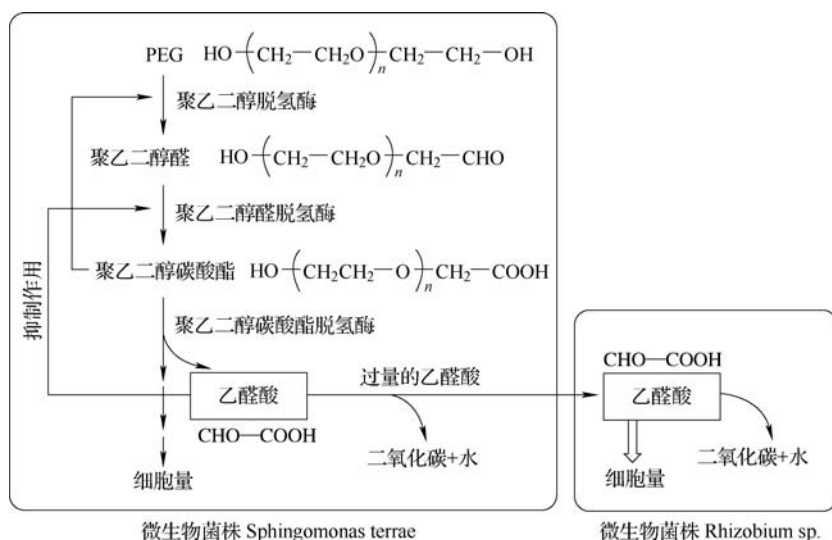
文献中对聚碳酸酯及其共聚物在体内的降解过程也进行了报道。Pego等(2003a,b)、Christenson等(2004a,b)和Matheson等(2002)分别对聚1,3-三甲基碳酸酯和1,3-三甲基碳酸酯与DL-交酯或己内酯的共聚物在体内的行为进行了阐述。

14.5.2 聚乙二醇

聚烷基二醇被广泛用做清洁剂和聚氨酯的合成原料,该聚合物为水溶性或油性液体,且不能被循环利用或再生。因此,这些聚合物的生物降解就具有重要的作用。在聚烷基二醇化合物中,聚乙二醇是被大规模生产的化工商品,并被应用在多种领域中。

早在1962年就对聚醚特别是聚乙二醇的生物降解性能进行了研究(Fincher和Payne,1962),可以同化PEG的相对分子质量达400的喜氧微生物也被分离提纯。从此,开始有很多关于喜氧PEG同化细菌的报道出现(Ogata等,1975;Hosoya等,1978;Kawai,1995,2002)。各种常见的细菌可以同化的PEG的相对分子质量超过了4000,而相对分子质量为4000~20000的PEG只能被有限的微生物所同化,包括*Pseudomonas aeruginosa*(高达20000)(Haines和Alexander,1975)、*Pseudomonas stutzeri*(高达13500)(Obradors和Aguilar,1991)和*Sphingomonas*菌种(高达2000)(Takeuchi等,1993;Kawai和Takeuchi,1996)。对于PEG的生物降解过程,共生培养可以起到很重要的作用。由*Sphingomonas terrae*和*Rhizobium* sp.催化的共生降解机理解释中,认为该共生机理是由生物降解过程中所形成的毒性代谢产物乙醛酸的脱除所致(图14.12,Kawai和Yamanaka,1986)。

Kawai将PEG在喜氧环境中的降解过程描述如下:第一阶段是在PEG脱氢酶的作用下发生的脱氢反应;第二阶段是在乙醛脱氢酶或氧化酶的作用下发生的氧化反应;第三阶段是氧化反应及随后的水解反应,并释放出两个碳的化合物碎片乙醛酸。也就是说,PEG依次被氧化为乙醛和一元酸,然后发生醚键的断裂,最终导致PEG分子缩减为一个乙二醇单元。PGE两端的羟基基团也有可能同时发生氧化反应。降解过程中生成的乙醛酸可以以氧化二元酸循环、TCA循环或甘油酸酯的方式发生代



谢。外切法生物降解从 PEG 的端羟基基团开始,并在很大程度上依赖于 PEG 的端基基团 (Kawai, 1992, 1993)。单烷基化 PEG 可以发生生物降解,而双烷基化 PEG 不能够发生降解 (Schink 和 Stieb, 1983)。文献中对 PEG 的厌氧生物降解过程也进行了阐述, Dwyer 和 Tiedje (1983) 由污泥中提取得到产甲烷共生菌,其可以降解的 PEG 的相对分子质量达到 20000。

除了脱氢机理，文献还报道了在醚键链接处发生的自由基氧化断裂机理。在褐色腐朽菌 *Gloeophyllum trabeum* 作用下，PEG 生物降解过程中发生的解聚反应是通过氧化 C-C 键的无规断裂完成的。图 14.13 给出了以氧化插入和氢提取作用的 PEG 断裂过程示意图（Kerem 等，1998）。

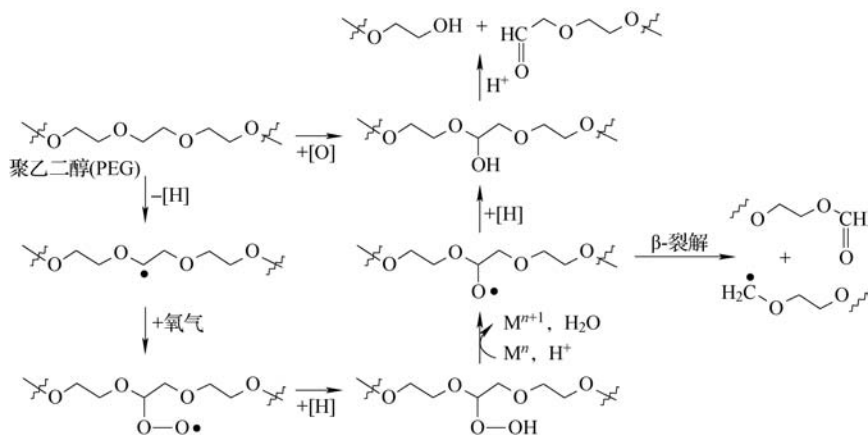


图 14.13 由氧化插入和氢提取作用的 PEG 断裂过程

14.5.3 聚丙二醇

文献中对于聚丙二醇的微生物降解只进行了非常有限的阐述, *Stenotrophomonas maltophilia* 菌株可以在数均相对分子质量高达 4000 的各种 PPG 聚合物上进行生长, 但不能使 PPG 发生同化作用 (Tachibana 等, 2002)。PPG 的降解机理与 PEG 类似, 端羟基的氧化必须伴随着醚键的断裂。在这种情况下, 代谢产物 C3 可能就成为如图 14.14 所示的丙酮醛或丙酮酸酯 (Kawai, 1993, 2002, 2003)。

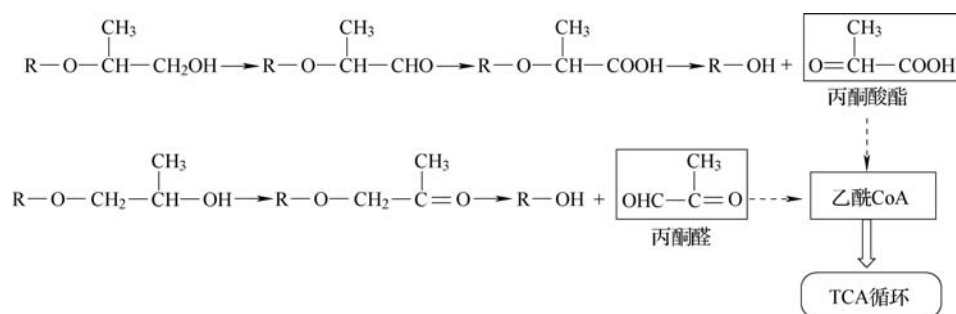


图 14.14 聚丙二醇 (PPG) 的降解机理

14.6 聚乙烯醇的生物降解机理

聚乙烯醇 (PVA) 是全世界总体积最大的合成水溶性聚合物。PVA 在环境中具有优异的生物降解性能, 而含有碳碳主链的聚烯烃类聚合物往往很难发生生物降解 (Chandra 和 Rustigi, 1998; Kawai, 1997; Watanabe, 1981; Tsuji, 2000; Matsumura, 2003)。通常认为 PVA 以两种机理发生降解: 聚合物链上的无规断裂和端基解聚反应 (Solaro 等, 2000)。

14.6.1 聚乙烯醇的生物降解

自从 Nord 于 1936 年首次报道 PVA 在土壤中的生物降解以来, 关于 PVA 生物降解的研究已经有 65 年的时间。Suzuki 等 (1973a,b) 首先报道了 PVA 降解微生物 *Pseudomonas boreopolis* (*Pseudomonas* O-3), 随后也有文献报道了类似的降解微生物, 包括 *Pseudomonas vesicularis* PD (Watanabe 等, 1975, 1976)、*Pseudomonas vesicularis* var. *povalolyticus* PH (Hashimoto 和 Fujita, 1985; Kawagoshi 和 Fujita, 1997, 1998)、*Bacillus megaterium* (Mori 等, 1996a)、*Geotrichum* sp. WF9101 (Mori 等, 1996b,c)、*Phanerochaete chrysosporium* (Betty 等, 1999; Mejia 等, 1999)、*Alcaligenes faecalis* KK314 (Matsumura 等, 1994, 1999b) 和 *Pseudomonas* sp. 113P3 (Hatanaka 等, 1995a,b)。除了 PVA 的水溶液, PVA 薄膜或纤维也具有生物降解性能, 但其降解速率要比

PVA 的水溶液相对低一些 (Chiellini 等, 1999a,b, 2001, 2003; Haschke 等, 1998a, b; Ermilova 等, 1979)。除了喜氧生物降解, 利用厌氧细菌也对 PVA 的厌氧生物降解过程进行了研究。与喜氧环境相比, 在厌氧条件下 PVA 需要较长的降解时间 (Matsumura 等, 1993a; Li 等, 2001)。

14.6.2 聚乙烯醇的生物降解机理及降解酶

通常认为 PVA 的生物降解机理是由两步反应组成的, 即在羟基的氧化脱氢反应之后发生水解反应。然而, 如图 14.15 和图 14.16 所示, 根据酶的来源不同, 每一种酶都有其具体的特征。在降解的第一步反应中, 通常主要有两种酶发生作用, 即氧化酶和脱氢酶; 前者需要氧分子的存在而后者需要吡咯喹啉醌。在降解的第二步反应中, 通常需要有水解酶和醛缩酶的存在。

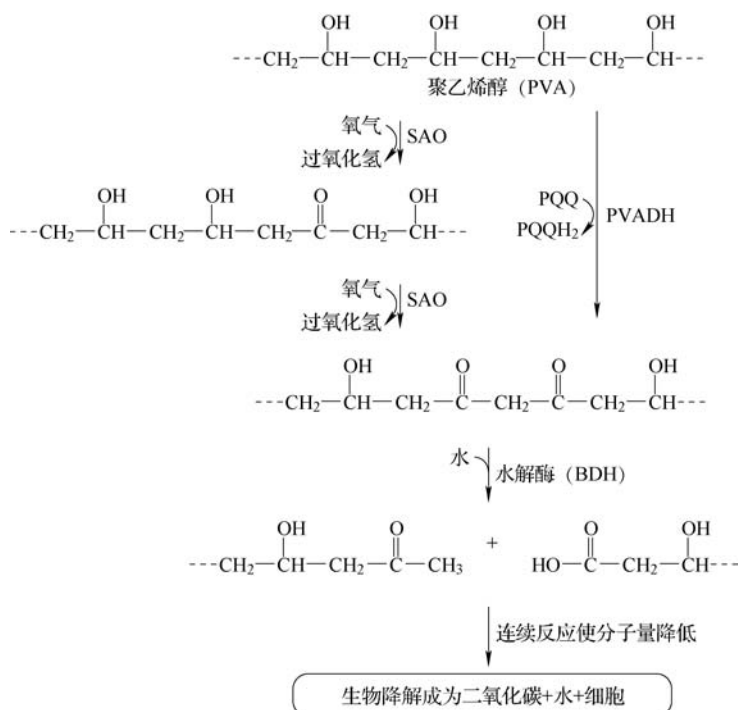


图 14.15 由 SAO (仲醇氧化酶) /PVADH (聚乙烯醇脱氢酶) 和 BDH (β -二酮水解酶) 催化的 PVA 降解机理

仲醇氧化酶 (SAO)

SAO 或者 PVA 氧化酶可以催化 PVA 上的羟基基团转化为羰基基团, Suzuki 等率先由 *Pseudomonas* O-3 培养基中分离得到了 SAO 并研究了其降解机理 (Suzuki, 1976, 1978; Suzuki 和 Tsuchii, 1983)。分别利用 SAO 催化和 β -二酮水解酶 (BDH) 两个连续反应就可以解释 PVA 的降解机理 (Morita 和 Watanabe, 1977; Morita 等,

1979; Sakai 等, 1985b; Kawagoshi 和 Fujita, 1997)。此外, 还有研究者从 *P. vesicularis* PD 中分离得到了酸性 SAO (Sakai 等, 1983, 1985a, b; Kawagoshi 和 Fujita, 1997)。

聚乙烯醇脱氢酶 (PVADH)

PVADH 可以催化 PVA 上的羟基基团转化为羰基基团, PQQ 依赖性 PVADH 由 PVA 降解共生体 *Pseudomonas* sp. 菌株 VM15C 的膜组分中分离纯化得到 (Shimao 等, 1986)。Hatanaka 等 (1995a, b, 1996) 也由 *Pseudomonas* sp. 113P3 中分离得到 PQQ 依赖性 PVADH。

β -二酮水解酶 (BDH)

BDH 可以由 *Pseudomonas vesicularis* PD 的肉汤培养液中分离得到, 如图 14.15 所示, β -二酮部分水解断裂之后可以生成甲基酮和羧端基结构 (Sakai 等, 1981, 1984, 1985b, c, 1986)。

共生混合培养液中聚乙烯醇的酶催化和生物降解

PVA 可以使两种细菌共生。在混合培养液中, 可以分离 *Pseudomonas putida* VM15A (菌株 2) 和 *Pseudomonas* sp. VM15C (菌株 1) 两种主要的细菌, 并用于 PVA 的降解 (Sakazawa 等, 1981; Shimao 等, 1982, 1983a, b, 1985b, 1986)。VM15C 可以分泌 PVADH 和 SAO 两种酶并使 PVA 发生降解 (Shimao 等, 1986, 1989)。另一方面, VM15A 为 PQQ 到 VM15C 提供生长条件 (Salisbury 等, 1979; Duine 等, 1979; Van der Meer 和 Duine, 1986)。通过两种共生菌株可以解释 PVA 的生物降解机理, PVA 中的 1,3 二羟基基团部分可以在 PVADH 和 PQQ 作用下首先发生脱氢反应, 其中 PVADH 由菌株 1 分泌得到, 而 PQQ 由菌株 2 得到并可以生成二酮 (oxi-PVA)。上述 PVA 部分在菌株 1 分泌得到的 oxi-PVA 水解酶 (BDH) 作用下进一步发生水解断裂。由 VM15A 得到的 PQQ, 不仅能够非常有效地促使 PVA 降解细菌在 PVA 上生长, 同时也可以加快其生长速率 (Shimao 等, 1984, 1985a, 1996)。

14.6.3 聚乙烯醇脱氢酶和缩醛酶作用下的酶促降解

在 PVA 的另一种降解过程中, PVA 上的羟基首先被 PVADH 脱氢转化为相应的羰基基团并形成 β -羟基酮, 随后在缩醛酶的作用下发生裂解并生成甲基酮和乙醛 (图 14.16)。尽管这两种由 PVA 消化菌株 *Alcaligenes faecalis* KK314 分离得到的酶具有相同的相对分子质量, 但根据蛋白质的功能可以区分二者 (Matsumura 等, 1999b,

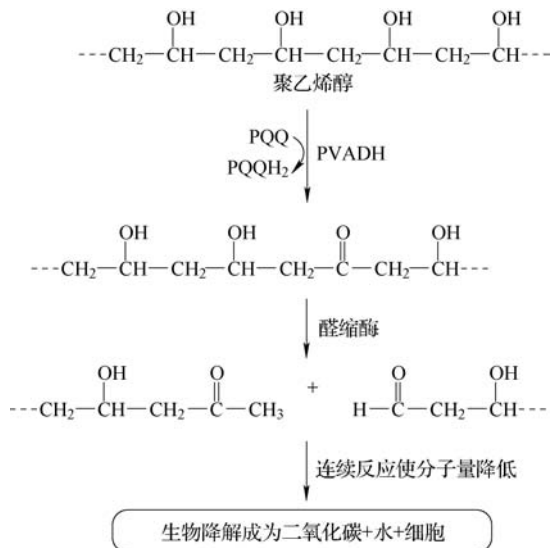


图 14.16 由 PVADH 和缩醛酶催化的 PVA 降解机理

2001)。也就是说, PVADH 的脱辅基蛋白酶需要 PQQ 的存在, 即 PVADH 的脱辅基蛋白酶可以作为缩醛酶使用 (Matsumura 等, 1999b)。

14.6.4 基于自由基正离子中间物的聚乙烯醇降解过程

文献中对真菌代谢 PVA 的过程也进行了阐述 (Ines Mejia 等, 1999)。由 *Phanerochaete chrysosporium* 中得到的木质素降解酶和木质素过氧化酶可以促进 PVA 的降解过程, 并形成羰基和双键基团, 进而提高聚合物的不饱和度。假定的降解机理涉及到初级自由基的脱水反应形成环氧基团和双键基团, 最终生成低相对分子质量的苯甲醛产物。

14.6.5 聚合物的结构和生物降解过程

PVA 聚合物的结构如皂化度、聚合度、规整度和 1,2-乙二醇的含量等都能够影响到其降解性能 (Hatanaka 等, 1995a,b; Matsumura 等, 1994)。文献报道, PVA 中的 1,3-二醇脱氢化反应要比单体头头链接形成的 1,2-二醇结构快很多 (Hatanaka 等, 1995a,b)。PVA 中未反应的乙酰基基团可以被酯酶催化水解 (在 PVA 消化细菌 *Pseudomonas vesicularis* PD 中可分离得到酯酶), 进而得到相应的羟基基团 (Sakai 等, 1998)。PVA 的生物降解过程受到 PVA 上羟基基团的立体化学构象的影响 (Matsumura 等, 1994; Fukae 等, 1994, 2000)。

14.6.6 聚乙烯醇共聚物及其衍生物

乙烯醇和乙烯的 PVA 共聚物聚乙烯醇-co-乙烯 (EVOH) 也就是人们熟知的工程塑料 EVAL, 在工业中得到了大规模生产。Tomita 等 (1997) 由 60℃ 的土壤中分离得到了嗜热 EVOH 消化细菌 *Bacillus stearothermophilus*。含 10% mol 乙烯的 PVA 共聚物的表现 $V_{\max}/K_m$ 值要比 PVA 高 10 倍多 (Hatanaka 等, 1995b) (图 14.17)。

在 PVA 羟基上连接侧链基团的 PVA 聚合物的生物降解机理还没有得到深入研究。这些聚合物中的侧链基团首先脱除, 然后 PVA 被进一步消化。通过将羧甲基基团引入 PVA 的羟基基团上可以得到聚乙烯氧基醋酸钠 (PVOA), 该聚合物在活性淤泥中和在分离的微生物 (如 *Bacillus cereus*) 作用下都可以发生生物降解。PVOA 的生物降解过程可能以下面的方式进行: ① PVOA 侧链氧乙酸基基团水解断裂; ② 在酶催化下 PVA 氧化或脱氢, 然后发生如图 14.17 所示的酶催化水解断裂反应 (Matsumura 等, 1988b, c)。

文献还报道了新型生物降解、水溶性、功能化 PVA 聚合物的制备, 其含有三个部分, 即 PVA 主链、脂肪酸酯隔离臂、葡萄糖和胸腺嘧啶脱氧核苷。此外, 还报道了完全生物降解糖支化 PVA 聚合物的制备 (Kitagawa 和 Tokiwa, 1997, 1998; Kitagawa 等, 1998, 1999, 2000a,b; Shibatani 等, 1997; Tokiwa 等, 1999b, 2000)。

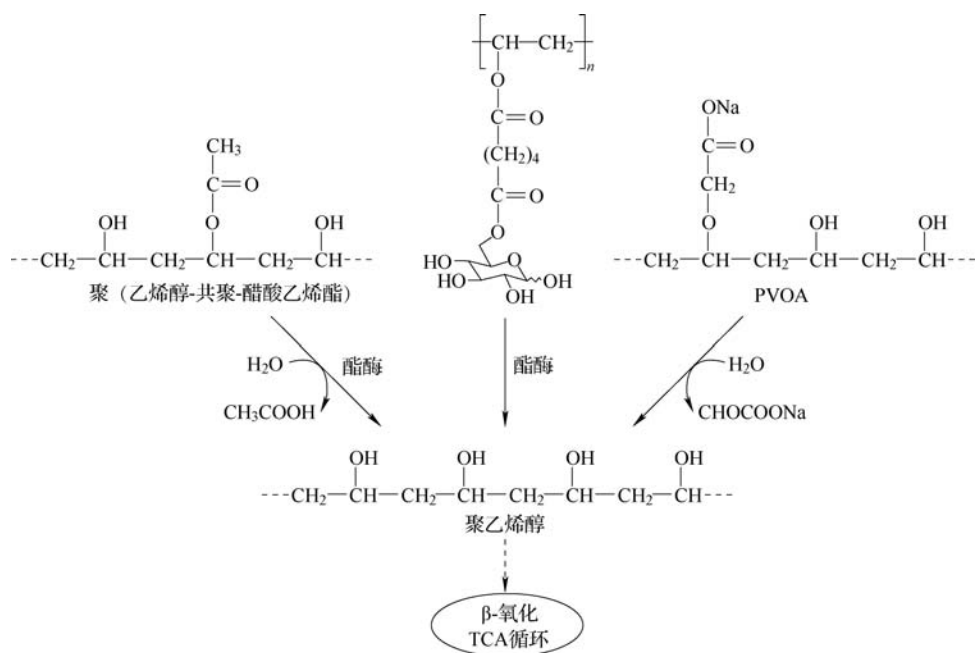


图 14.17 PVA 衍生物的生物降解机理

14.6.7 基于乙烯醇嵌段的生物降解聚合物的设计

通过功能化乙烯基单体和醋酸乙烯酯的共聚及随后的水解反应可以将较短的乙烯醇嵌段嵌入到功能化聚合物之中，因而这些乙烯醇齐聚物作为生物降解嵌段在生物降解功能化聚合物的设计中引起了人们极大的关注。然而，乙烯醇嵌段需要作为环境微生物中的 PVA 降解酶基质，只有如此才可以将乙烯醇嵌段接入功能化聚合物中（Matsumura 等，1999a）。高分子质量的聚羧酸钠具有优异的清洁性能并可用做清洁剂，然而，该聚合物通常具有很强的耐生物降解性能。另一方面，相对分子质量低于 500 的羧酸钠齐聚物通常具有生物降解性能，但不具有清洁性能。聚合度高于 3 的乙烯醇嵌段具有生物降解性能，因此将相应的单体和醋酸乙烯酯进行共聚就可以将短链羧酸钠嵌段和乙烯醇嵌段结合起来，进而可以制备生物降解聚羧酸盐聚合物（Matsumura 等，1993b，1995；Matsumura 和 Tanaka，1993，1994；Matsumura 和 Shigeno，1993）。

在聚延胡索酸盐-co-乙烯醇 [Poly(DSF-co-VA)] 共聚物中，当乙烯醇嵌段的聚合度高于 5 时，PVADH 的活性有很大程度的提高。因此，对于 Poly(DSF-co-VA) 共聚物，可以使聚合物链发生酶催化生物降解的最短链段长度为 5 个乙烯醇单元。该研究结果与活性淤泥中的 BOD 生物降解性能测试结果相一致。同样，所得到的最小亚乙基丙二酸钠乙烯醇嵌段和丙烯酸钠分别为 3 和 5~6（Matsumura 和 Tanaka，1993，1994；Matsumura 等，1993b，1994，1997）。最小乙烯醇嵌段长度的差别可能归因于位阻和相邻羧酸酯基团或整个聚合物引起的等电性影响。因此，聚羧酸酯链

中较长的乙烯醇嵌段单元可以作为 PVADH 的基质。

14.7 聚氨酯的生物降解机理

聚氨酯被广泛应用在多种领域中,如制备泡沫塑料、衬垫、橡胶产品、合成革、粘合剂、涂料和纤维。传统的聚氨酯由毒性的二异氰酸酯制备得到,而二异氰酸酯由更为毒性的光气制备得到,且所得到的聚氨酯往往具有很强的耐生物降解性能(Tokiwa, 2003b; Howard, 2002)。这可能是由于聚合物分子结构的复杂性和聚合物链上缺少酶催化可断裂链接所致。

14.7.1 聚氨酯的微生物降解

简单的高分子质量聚氨酯不具有可水解的链接,如酯键和碳酸酯键,因而聚氨酯通常具有一定的耐降解性能。然而,低相对分子质量聚氨酯齐聚物可以在酯酶的催化作用下通过微生物作用发生水解(Owen 等, 1996; Ohshiro 等, 1997),但高分子质量聚氨酯是否直接在氨基甲酸酯连接处发生水解尚无定论。除了水解,另一个可能发生的机理为氧化降解机理。文献中对含有可水解基团的聚氨酯的生物降解过程进行了阐述(Darby 和 Kaplan, 1968)。在酯酶或脂肪酶的作用下,聚酯氨酯的微生物降解主要通过酯键的水解完成,聚氨酯上的酯键首先发生断裂,然后聚氨酯片段进一步发生降解(Nakajima - Kambe 等, 1999; Dupret 等, 1999)。同时,文献还阐述了聚氨酯聚合物在酶环境和水溶液中的体外降解过程。在这种情况下,聚合物的力学性能明显变差,但其相对分子质量却没有大幅度的降低(Zhao 等, 1987; Marchant 等, 1987)。

14.7.2 聚氨酯的酶促降解

高分子质量聚氨酯在酶的存在下,其氨基甲酸酯键是否断裂至今尚未得到证明。Owen 等(1996)报道真菌 *Exophila jeanselmei* REN-11A 可以代谢低相对分子质量 N-苯甲氨基甲酸酯模型化合物制备苯二胺,其中模型化合物的结构与由甲苯 2, 4-二异氰酸酯制备得到的聚氨酯中的氨基甲酸酯键链接非常相似。图 14.18 给出了在 *Exophila*

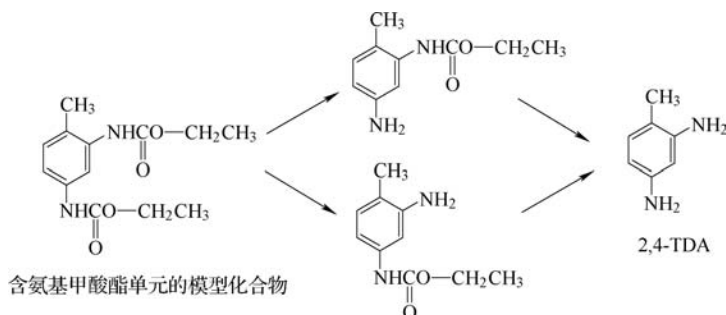


图 14.18 氨基甲酸酯模型化合物的生物降解过程

jeanselmei REN-11A 存在下甲苯-2, 4-二氨基甲酸二乙酯模型化合物的生物降解过程。该研究证明低相对分子质量的氨基甲酸酯模型化合物可以被微生物水解。Nakajima-Kambe 等分离得到的 *Comamonas acidovorans* 菌株 TB35 革兰阴性细菌可以被用于固体聚酯氨酯的降解。他们分离得到的固体聚酯氨酯降解酶具有独特的性能。这些酶具有亲油性的聚氨酯表面结合区域和一个催化区域，其中的表面结合区域在聚氨酯的降解过程中具有重要的作用。该酶的结构与 PHB 解聚酶类似，然而聚氨酯酯酶与 PHB 解聚酶的氨基酸序列并不存在很多相似之处 (Nakajima-Kambe 等, 1995, 1997; Nomura 等, 1998)。

很明显，聚酯氨酯很容易被酯酶和脂肪酶等催化水解。聚酯氨酯在聚酯部位被脂肪酶 *Rhizopus delemar* 催化水解 (Tokiwa 等, 1988)。Santerre (1994) 和 Wang 等 (1997) 报道胆固醇酯酶可以催化由 TDI、聚己内酯二醇和乙二胺合成的聚酯氨酯，并释放出硬段组成部分。

均聚聚氨酯耐生物水解是由于其氨基甲酸酯键的复杂性所致。传统的聚氨酯都是由活性非常高的二异氰酸酯 (如 TDI) 制备得到的。因此，利用相对分子质量确定的生物降解二聚氨基甲酸酯的硬段组分与酶促可水解的碳酸酯或酯键结合，可以制备新型的生物降解聚碳酸酯/酯氨酯，其合成路线图如图 14.19 所示。由 1, 6-己二胺和三亚甲基碳酸酯或二亚甲基碳酸酯反应制备得到的聚氨酯二醇可以在活性淤泥中发生生物降解。生物降解聚氨酯二醇和二乙基碳酸酯或二乙基烷基酸酯在脂肪酶的作用下可以分别制备聚碳酸酯氨酯和聚酯氨酯。此外，在脂肪酶的作用下，聚氨酯也可以在有机溶剂中很容易地转化为可再聚合的环状单体或齐聚物。因此，所制备的聚碳酸酯氨酯和聚酯氨酯除了具有生物降解性能，还可以在脂肪酶的作用下进行化学循环 (Soeda 等, 2004, 2005)。

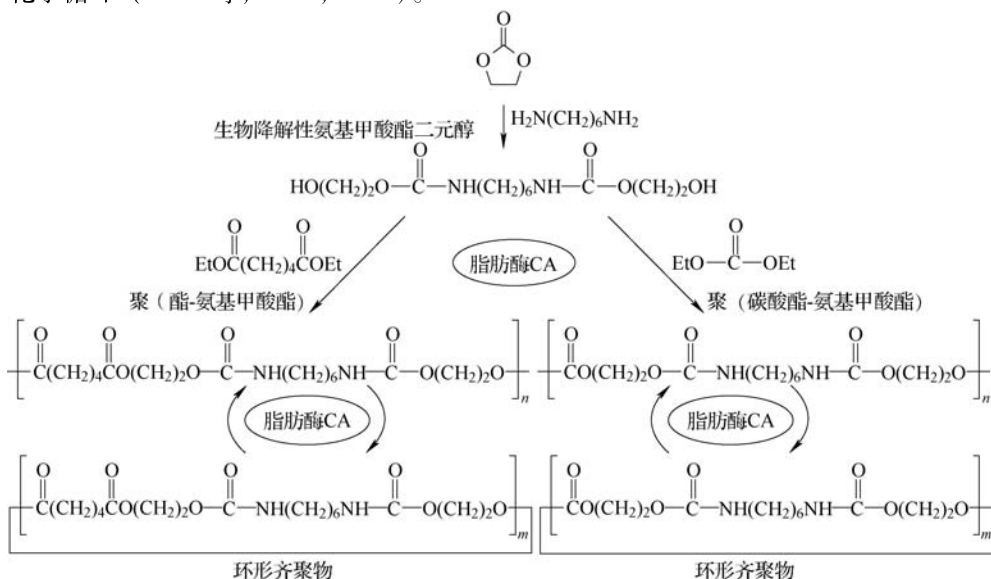


图 14.19 生物降解聚碳酸酯/酯氨酯的合成路线

除了水解降解机理,文献还报道了聚氨酯的氧化降解机理。聚碳酸酯氨酯聚合物在生物降解的过程中还伴随着少量的氧化降解过程。向聚氨酯薄膜材料中加入抗氧剂可以抑制其体外降解过程(Christenson 等, 2004a, b)。

14.8 聚氨基酸的生物降解机理

如图 14.20 所示,聚氨基酸与通常的蛋白质有着明显的不同,它是由相对分子质量分布确定的一种或两种氨基酸组成,且聚合物链上只含有酰胺键而没有 α -、 β -、 γ -、 ε -氨基酸链接(Obst 和 Steinbuechel, 2004)。天然聚氨基酸、聚 γ -谷氨酸和聚 ε -L-赖氨酸已经为人们所熟知。此外,文献还报道藻青素可以被用做天然聚天门冬氨酸的初始原料,聚(α, β -D, L 天冬氨酸)已经得到了深入研究并已经实现了工业化生产。文献还报道利用聚氨基酸降解微生物对天然均聚酰胺聚合物(如聚(γ -谷氨酸)和聚(ε -L-赖氨酸))的生物降解过程进行了研究(Oppermann 等, 1998; Obst 和 Steinbuechel, 2004)。

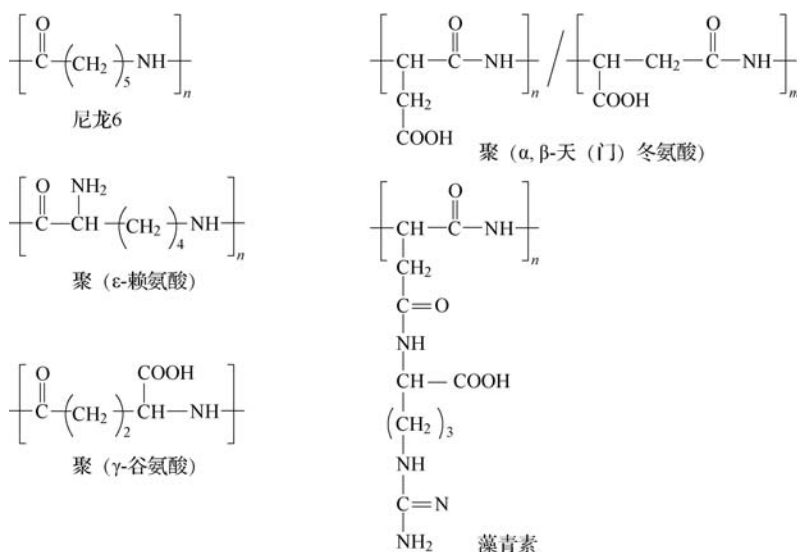


图 14.20 聚氨基酸的结构

14.8.1 尼龙

尼龙是一种典型的合成聚氨基酸(图 14.20),目前只得到了线形 ε -氨基己二酸齐聚物降解微生物和齐聚物水解酶。文献中对尼龙齐聚物水解酶 *Flavobacterium* sp. K172 进行了详细表征(Kinoshita 等, 1977, 1981)。该水解酶对二聚到二十聚氨基己二酸齐聚物都具有水解活性,而对 100 聚氨基酸则没有水解活性(Kinoshita 等, 1981)。除了水解酶,由白色腐朽菌木质素降解酶培养液中分离得到的锰过氧化物酶也

可以作为尼龙降解酶。在氧化降解尼龙薄膜中可以观察到 CHO、NHCHO、CH₃ 和 CONH₂ 四种端基结构 (Deguchi 等, 1997, 1998)。图 14. 21 为 Nomura 等假定的真菌过氧化酶催化的尼龙降解机理 (Nomura 等, 2001)。聚合物链上与氮原子相连的甲基基团首先被酶作用, 随后发生自动氧化反应。通过研究微生物尼龙降解过程中不同的酶促降解机理, 可以看出聚酰胺可以以多种方式发生降解。

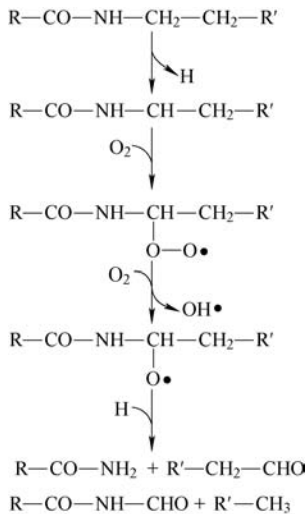


图 14. 21 过氧化酶催化的尼龙降解机理

14. 8. 2 聚(ε-L-赖氨酸)

聚(ε-L-赖氨酸) (ε-PL) 是由 L-赖氨酸以 ε-连接形成的均聚物, 其结构不同于天然蛋白质的 α-链接 (图 14. 20)。ε-PL 可由 *Streptomyces* sp. 微生物合成且目前已经实现了工业化生产 (Shima 和 Sakai, 1981), 可用做食品防腐剂 (Yoshida 和 Nagasawa, 2003)。分离得到的 ε-PL 降解微生物菌株可以利用 ε-PL 作为单一的碳源进行生长 (Kito 等, 2002a)。ε-PL 的细胞外水解酶 *Chryseobacterium* sp. OJ7 可以通过外向断裂法使 ε-PL 生成 L-赖氨酸齐聚物 (Kito 等, 2002b)。此外还分离得到了细胞内 ε-PL 降解酶, 该酶可以通过内向法降解使 ε-PL 水解为 L-赖氨酸单体 (Kumioka, 1995)。

14. 8. 3 聚(γ-谷氨酸)

聚(γ-谷氨酸) (γ-PGA) 是由谷氨酸通过 γ-链接组成的均聚物 (图 14. 20), γ-PGA 可由多种 *Bacillus* 菌株微生物合成且目前已经实现了工业化生产 (Ivanovics 和 Erdos, 1937)。微生物 γ-PGA 通常是 L-和 D-谷氨酸异构体的共聚物, 实际上也含有纯的 γ-L-PGA 和 γ-D-PGA。很少有文献报道关于 α-链接 α-PGA 的生物合成。

文献对 γ-PGA 的生物降解性能也进行了阐述。由纤维真菌中分离得到了细胞外 γ-PGA 水解酶, 含 L-和 D-谷氨酸的 γ-PGA 在酶的作用下通过 L-和 L-谷氨酸之间链接

的断裂发生内向法水解,并生成 L-和 D-谷氨酸齐聚物 (Tanaka 等, 1993a, b)。利用纯化细胞外酶分别研究了相对分子质量为 490000 的 γ -L-PGA 均聚物,由相对分子质量为 1500000 的 γ -D/L-PGA 中分离出来的相对分子质量为 11000 的 γ -D/L-PGA 杂聚物以及嵌段结构聚合物的降解过程,并提出了一种新型的降解机理 (Suzuki 和 Tahara, 2003)。

14.8.4 藻青素

藻青素 (CGP) 存在于各种藻青菌中,其分子结构与 α -天门冬氨酸类似 (图 14.20)。CGP 是由 L-天门冬氨酸通过 α -链接的主链结构和 L-精氨酸残基连接在天门冬氨酸的 β -羧基上组成的梳状结构聚合物 (图 14.20)。CGP 具有很强的耐蛋白酶 (如胰岛素) 水解的性能。文献中对 CGP 的细胞外和细胞内酶促降解进行了深入阐述 (Richter 等, 1999; Obst 等, 2002),对细胞外 CGP 降解酶 *Bacillus megaterium* 进行了分离和表征,结果表明 CGP 降解酶可以使 CGP 降解为 β -Asp-Arg 二肽和 (Asp-Arg)₂ 四肽结构 (Obst 等, 2002, 2004)。其中的二肽是由 *Pseudomonas anguilliseptica* 分离得到的细胞外降解酶催化 CGP 外向断裂生成的 (Hejazi 等, 2002)。CGP 是一种具有重要应用价值的生物基聚天门冬氨酸,这是由于后者可以通过 CGP 上精氨酸的酶催化裂解得到。

14.8.5 聚天门冬氨酸

作为聚碳酸酯聚合物的候选替代物,聚天门冬氨酸 (PAsp) 也得到了广泛的研究。PAsp 具有非常优异的性能,如螯合能力和分散能力。PAsp 在工业中只能通过化学方法合成,如图 14.20 所示。所合成的聚天门冬氨酸通常是由天门冬氨酸的 L-和 D-异构体通过 α -或 β -链接组成 (图 14.20)。利用蛋白酶可以催化 L-天门冬氨酸合成聚 α -L-天门冬氨酸 (Soeda 等, 2003)。聚 α -L-天门冬氨酸在污水处理厂的活性淤泥中可以很容易地发生生物降解。另一方面,热聚合得到的 PAsp 也具有生物降解性能,但聚合物上的支化点、丁二酸残基、天门冬氨酸的 D-单元和 PAsp 上 α -或 β -链接的酰胺键都可能对 PAsp 的降解产生负面影响。基于这些因素,文献中对热聚合 PAsp 的酶促降解过程和其降解性能进行了阐述。

利用由河水中分离得到的两种菌株 *Pedobacter* sp. KP-2 和 *Sphingomonas* sp. KT-1 (Tabata 等, 2000),可以使高分子质量的热聚合 PAsp 降解为低相对分子质量的齐聚物。*Pedobacter* sp. KP-2 可以将高分子质量的 PAsp 水解为天门冬氨酸齐聚物,而相对分子质量低于 5000 的齐聚物可以被 *Sphingomonas* sp. KT-1 完全降解。由 *Sphingomonas* sp. KT-1 中还分离得到了两种 PAsp 水解酶,即 PAsp 水解酶-1 和 PAsp 水解酶-2 (Tabata 等, 2001)。由这两种酶催化的降解机理假定如下:首先, PAsp 水解酶-1 将 PAsp 上的 β - β -天门冬氨酸酰胺键链接通过内向法断裂,并生成相对分子质量为 200~1000 的天门冬氨酸齐聚物;之后,在 PAsp 水解酶-2 的作用下,聚合物链上 α -和 β -链接通过外向法发生断裂,生成天门冬氨酸单体 (图 14.22, Hiraishi 等,

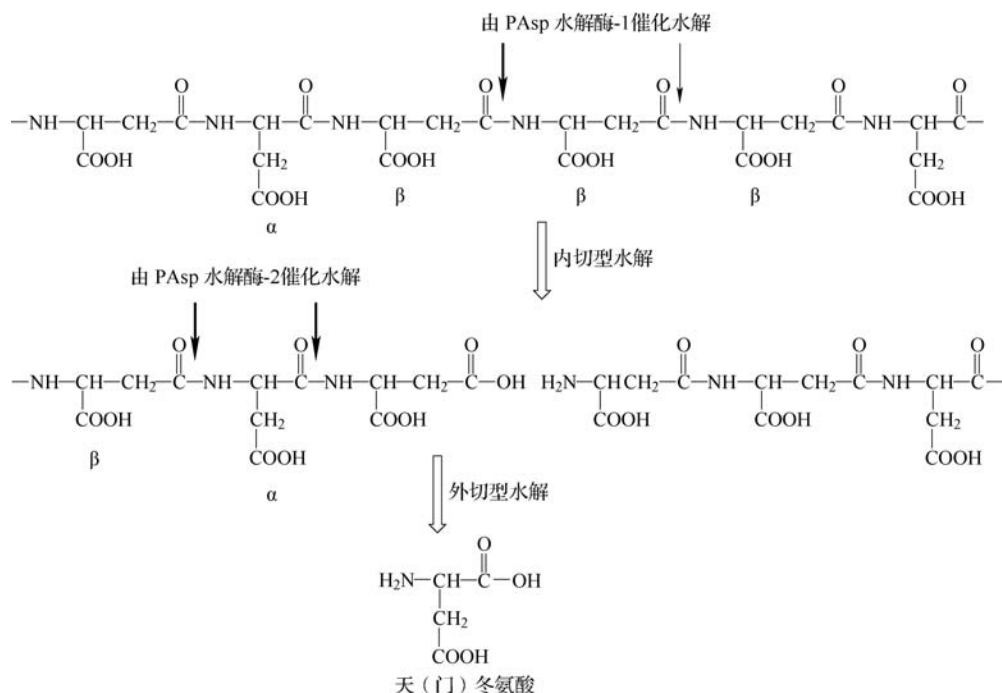


图 14.22 在 *Sphingomonas* sp. KT-1 细胞中由 PAsp 水解酶 1 和 PAsp 水解酶 2 催化 PAsp 的水解机理

2003a, b, 2004)。PAsp 水解酶-2 的 K_m 值与齐聚物的聚合度没有太大关系，而其 V_{max} 值却与聚合度具有较大的关系，且在聚合度为 5 时出现最大值。

14.9 杂链聚合物的生物降解机理

14.9.1 聚烯烃

含有侧链基团（如短烷基和酚基）的 C-C 聚乙烯类聚合物往往具有耐生物降解性能力。特殊的是，PVA 可以很容易地被环境中的微生物催化发生生物降解。除了 PVA，文献中还阐述了聚乙烯（PE）的微生物降解。可以生物降解的 PE 的相对分子质量一般低于 1000（Alvertsson 和 Banhidi, 1980；Cornell 等, 1984）。低相对分子质量 PE 的生物降解过程中，聚合物在氧化还原酶（如加氧酶、脱氢酶和氧化酶）的作用下发生消除反应，并经过随后的 β -氧化反应生成脂肪酸。该机理与典型的脂肪酸和烷烃的 β -氧化反应类似。对于 PE 的生物降解过程，聚合物链的非生物氧化过程是非常有必要的。一旦在聚合物链中引入了过氧化氢结构，聚合物链上的酮基团不断增加，随后随着降解产物——短链羧酸的释放酮基又不断减少。厌氧和喜氧过程中的总影响效应使得矿化过程比较慢，但是该过程又是一个渐进的过程（Albertsson

等, 1987; Albertsson 和 Karisson, 1990)。图 14.23 给出了聚乙烯和正烷烃的生物降解机理。

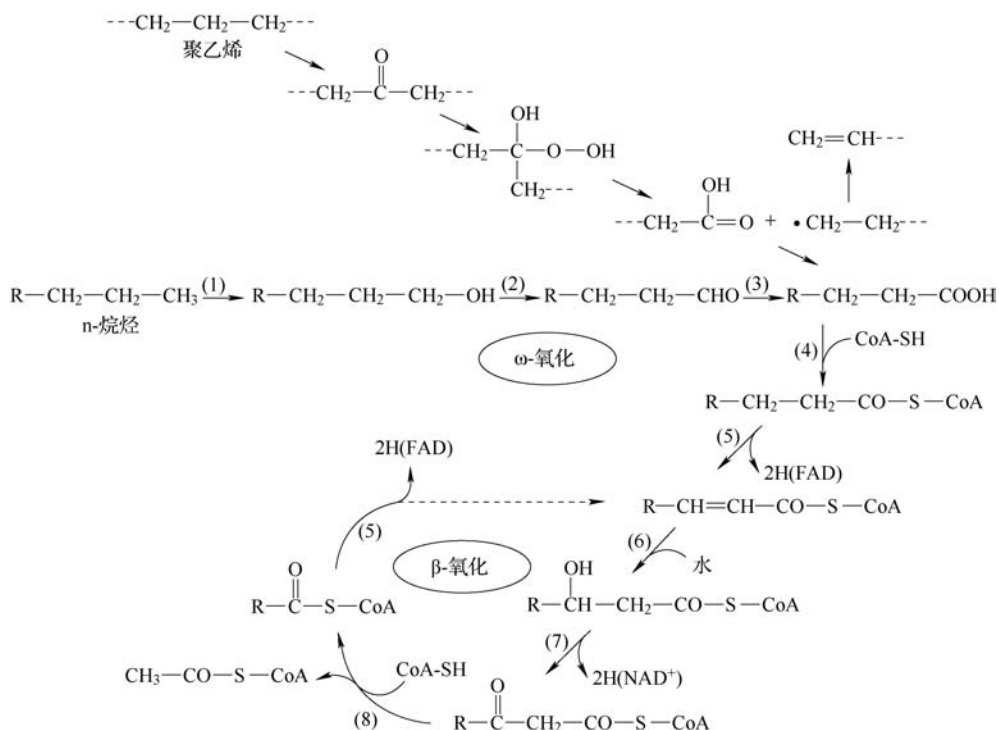


图 14.23 聚乙烯和正烷烃的生物降解机理

(1) 加氧酶 (2) 脱氢酶/氧化酶 (3) 脱氢酶/氧化酶
(4) 乙酰-CoA 合成酶 (5) 乙酰-CoA 脱氢酶 (8) 乙酰-CoA 酰基转移酶

14.9.2 聚丙烯酸酯和聚氰基丙烯酸酯

聚丙烯酸钠被广泛用做分散剂、螯合剂、阻垢剂、絮凝剂和清洁剂助剂。通常认为该类聚合物在环境中具有非常低的降解速率。然而，相对分子质量低于 500 ~ 700 的丙烯酸钠齐聚物在环境中可以发生降解（Matsumura 等, 1988a; Larson 等, 1977）。Hayashi 等分离得到了丙烯酸齐聚物降解酶 *Arthrobacter* sp. NO-18，该菌株可以促进降解的丙烯酸齐聚物的聚合度上限为 7（Hayashi 等, 1993）。而且，他们还得到了多种细菌的混合体系，使可以降解的丙烯酸酯的相对分子质量达到了 4000（Hayashi 等, 1994）。这些研究结果表明，相对分子质量较低的聚丙烯酸钠具有较低的生物降解速率。文献中还阐述了在细菌混合物 no. L7-98 的存在下，平均相对分子质量为 2100 的聚丙烯酸钠的生物降解机理（Iwahashi 等 2003）。该假定降解路线包括：

① 与羰基相连亚甲基的氧化反应；② 去羰基化反应形成醛基或去氢化反应生成双

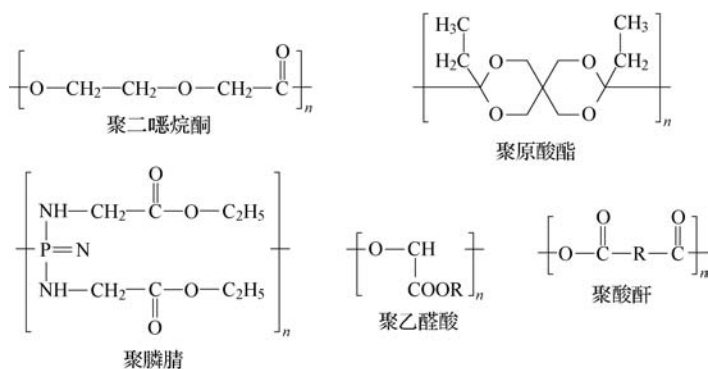


图 14.25 合成生物降解聚合物的化学结构

断裂形成水溶性的齐聚物，其结构类似于聚乙二醇的降解中间产物；之后，水解产物进一步被环境中的微生物消化吸收。

14.9.4 聚原酸酯

聚原酸酯被广泛用作生物材料，例如药物载体体系 (Suggs 和 Mikos, 1996)。作为一个典型的例子，Heller 等用 3,9-二(亚乙基-2,4,8,10-四甲基螺环[5,5]-十一烷)和乙二醇制备得到聚原酸酯 (图 14.25)。该聚合物在环境中很容易发生水解，因此这些聚合物在发生水解之后就可以被环境中的微生物消化吸收。

14.9.5 聚缩醛

水溶性的聚乙醛酸钠由乙醛酸甲酯聚合并发生皂化反应得到 (图 14.25)。聚乙醛酸钠的降解主要是通过非生物水解生成单体乙醛酸，随后被环境中的微生物消化吸收 (Gledhill 和 Saeger, 1987)。

14.9.6 聚酸酐

聚酸酐可以用做生物材料，例如药物载体 (Burkoth 和 Anseth, 2000)。这类聚合物主要通过二元酸的熔融缩聚得到。由于该类聚合物较容易发生水解，因而其工业应用受到了很大限制。另一方面，聚酸酐在体内具有非常优异的生物相容性 (Laurencin 等, 1990)。聚酸酐的降解产物具有非诱变性且无细胞毒性 (Domb 和 Nudelman, 1995)。因此，聚酸酐在环境中经过水解降解生成低相对分子质量碎片，然后这些碎片被环境中的微生物消化吸收。图 14.25 为聚酸酐的典型结构示意图。

14.9.7 聚磷腈

聚磷腈是由 $N=P$ 主链结构组成的线性聚合物，该聚合物也可用做生物材料 (Allcock 和 Kwon, 1989)。聚磷腈的主链通过水解生成磷酸盐和铵盐，并释放出侧链基团。因此，聚磷腈在环境中主要通过水解发生降解，图 14.25 给出了聚磷腈的典型结构。

14.10 未来的研究趋势

通过深入研究天然和合成聚合物的微生物或酶促降解机理可以在生物降解塑料方面开拓新的发展领域。同时对生物降解机理的研究还将促进环境可接受性和可循环性的第二代材料的开发。在聚合物的生产和循环过程中,聚合物的降解和转化技术也具有重要的作用。例如,煤炭和木质素具有很广泛的分布,只有当其转化技术具有环境可接受性时,这些材料才会成为聚合物和精细化工的丰富原料来源。

生物聚合物将成为第二代的主要塑料材料,聚乳酸、生物聚酯和生物聚氨基酸由于可以由可再生资源制备得到,因而这些聚合物将成为最具发展潜力的生物塑料。这些聚合物可以以多种方式进行循环使用,如生物循环、化学循环和材料循环。同时,通过生物过程进行生物合成上述聚合物也将建立起持续发展的化学工业。要开发设计生物降解和生物循环聚合物的新技术,就需要对每一种聚合物的生物降解机理进行深入研究。此外,聚合物的降解机理还可以用于新型酶催化聚合物的合成和化学循环。

聚酯、聚碳酸酯和聚氨基酸可以通过新型的酶催化聚合和降解方法进行合成和化学循环,这些技术在不久的将来也会在持续性化学工业中得以实现(图 14.26)。基于上述这些考虑,对于生物降解机理的研究仍需要进一步的深入研究。

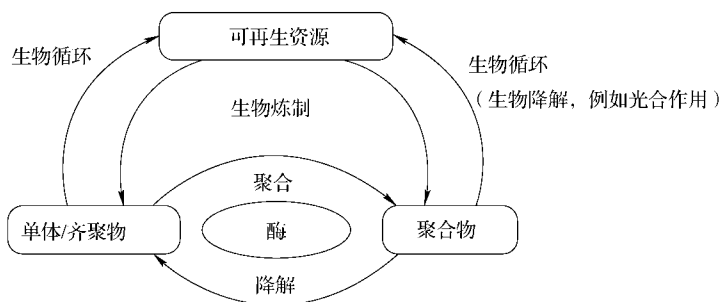


图 14.26 可持续性聚合物的生产和循环过程

14.11 延伸阅读

- [1] Albertsson A-C, Huang S J (1995), *Degradable polymers, recycling, and plastics waste management*, Marcel Dekker, Inc, New York.
- [2] Albertsson A-C, Karlsson S (1998), 'Degradable Polymers', *Macromolecular symposia*, 130, Weinheim, Wiley-VCH.
- [3] Albertsson A-C, Chiellini E, Feijen J, Scott G, Vert M (1999), 'Degradability, renewability and recycling – Key functions for future materials', *Macromolecular Symposia*, 144, Weinheim, Wiley-VCH.
- [4] Chiellini E, Solaro R (2003), *Biodegradable Polymers and Plastics*, Kluwer Academic/

Plenum Publishers, Woodbury, New York.

- [5] Doi Y, Steinbüchel A (2001), *Biopolymers 3b, Polyesters II*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [6] Doi Y, Steinbüchel A (2001), *Biopolymers 4, Polyesters II*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [7] Fahnstock S R, Steinbüchel A (2003), *Biopolymers 7, Polyamides and complex proteinaceous materials I*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [8] Griffin G J L (1994), *Chemistry and technology of biodegradable polymers*, Blackie Academic & Professional, London.
- [9] Hoffrichter M, Steinbüchel A (2001), *Biopolymers 1, Lignin, humic substances and coal*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [10] Huang S J (2002), 'An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers.' Scott G ed., *Degradable Polymers* (2nd edn), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 17–26.
- [11] Koyama T, Steinbüchel A (2001), *Biopolymers 2, Polyisoprenoids*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [12] Liebmann-Vinson A, Timmins M (2003), *Biodegradable polymers: Degradation mechanisms, part 2*, in PBM Series, vol. 2, Citus Books, 329–372.
- [13] Matsumura S, Steinbüchel A (2003), *Biopolymers 9, Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH.
- [14] Sawada H (1986), 'Depolymerization', in Mark *et al.*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edn, vol. 4, New York, Wiley, 719–745.
- [15] Steinbüchel A (1999), *Biochemical Principles and Mechanisms of Biosynthesis and Biodegradation of Polymers*, Wiley-VCH.
- [16] Briassoulis, D. (2004), 'An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films', *J Polym Environ*, 12(2), 65–81.
- [17] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Solaro R (2003), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials', *Prog. Polym Sci.* 28, 963–1014.
- [18] Howard GT (2002), 'Biodegradation of polyurethane: a review', *Int Biodet Biodegr* 49, 245–252.
- [19] Kawai F (1995), 'Breakdown of plastics and polymers by microorganisms', *Adv Biochem Eng/biotech*, 52, 152–194.
- [20] Obst M, Steinbüchel A (2004), 'Microbial degradation of poly(amino acid)s', *Biomacromolecules*, 5, 1166–1176.
- [21] Tokiwa Y, Jarerat (2004), 'Biodegradation of poly(L-lactide)', *Biotechnol Lett*, 26, 1181–1189.
- [22] Tokiwa Y, Calabia B P (2004), 'Degradation of microbial polyesters', *Biotechnol Lett*, 26, 771–777.

14.12 参考文献

- [1] Abe H, Doi Y (2002), 'Molecular and material design of biodegradable poly(hydroxyalkanoate)s', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers 3b, Polyesters II*, Weinheim, Wiley-VCH, 105–132.
- [2] Abe H, Doi Y, Aoki H, Akehata T, Hori Y, Yamaguchi A (1995), 'Physical properties and enzymatic degradability of copolymers of (R)-3-hydroxybutyric and 6-hydroxyhexanoic acids', *Macromolecules*, 28, 7630–7637.
- [3] Albertsson A-C and Banhidi Z G (1980), 'Microbial and oxidative effects in degradation of polyethylene', *J Appl Polym Sci*, 25, 1655–1671.
- [4] Albertsson A-C, Edlund U (1998), 'Novel release systems from biodegradable polymers', *Polym Preprints* (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 39, 186–187.
- [5] Albertsson A-C, Karlsson S (1990), 'The influence of biotic and abiotic environments on

- the degradation of polyethylene', *Prog Polym Sci*, 15, 177–192.
- [6] Albertsson A-C, Ljungquist O (1988a), 'Degradable polymers. IV. Degradation of aliphatic thermoplastic block copolymers', *J Macromol Sci Chem*, A25, 467–498.
- [7] Albertsson A-C, Ljungquist O (1988b), 'Degradable polyesters as biomaterials', *Acta Polym*, 39, 95–104.
- [8] Albertsson A-C, Varma I K (2002), 'Aliphatic polyesters', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers 4, Polyesters III, Application and commercial products*, Weinheim, Wiley-VCH, 25–52.
- [9] Albertsson A-C, Andersson S O, Karlsson S (1987), 'The mechanism of biodegradation of polyethylene', *Polym Degrad Stab*, 18, 73–87.
- [10] Albertsson A-C, Renstad R, Erlandsson B, Eldsater C, Karlsson S (1998), 'Effect of processing additives on (bio)degradability of film-blown poly(ϵ -caprolactone)', *J Appl Polym Sci*, 70, 61–74.
- [11] Allcock H R, Kwon S (1989), 'An ionically cross-linkable polyphosphazene: Poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] and its hydrogels and membranes', *Macromolecules*, 22, 75–79.
- [12] Ando Y, Yoshikawa K, Yoshikawa T, Nishioka M, Ishioka R, Yakabe Y (1998), 'Biodegradability of poly(tetramethylene succinate-co-tetramethylene adipate): I. Enzymatic hydrolysis', *Polym Degrad Stab*, 61, 129–137.
- [13] Benedict C V, Cameron J A, Huang S J (1983), 'Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast', *J Appl Polym Sci*, 28, 335–342.
- [14] Betty L L O, Amanda I M G, Ligia S G (1999), 'Biodegradability of poly(vinyl alcohol)', *Polym Eng Sci*, 39, 1346–1352.
- [15] Burkoth A K, Anseth K S (2000), 'A review of photocrosslinked polyanhydrides: *In situ* forming degradable networks', *Biomaterials*, 21, 2395–2404.
- [16] Cai H, Dave V, Gross R A, McCarthy S P (1996), 'Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)', *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 34, 2701–2708.
- [17] Chandra R, Rustigi R (1998), 'Biodegradable polymers', *Prog Polym Sci*, 23, 1273–1335.
- [18] Chiellini E, Corti A, Solaro R (1999a), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions', *Polym Degrad Stab*, 64, 305–312.
- [19] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Solaro R (1999b), 'Biodegradation of PVA-based formulations', *Macromol Symp*, 144, 127–139.
- [20] Chiellini E, Cinelli P, Corti A, Kenawy E (2001), 'Composite films based on waste gelatin: thermal-mechanical properties and biodegradation testing', *Polym Degrad Stab*, 73, 549–555.
- [21] Chiellini E, Corti A, D'Antone S, Solaro R (2003), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials', *Prog Polym Sci*, 28, 963–1014.
- [22] Christenson E M, Anderson J M, Hiltner A (2004a), 'Oxidative mechanisms of poly(carbonate urethane) and poly(ether urethane) biodegradation: *In vivo* and *in vitro* correlation', *J Biomedical Mater Res Part A*, 70A, 245–255.
- [23] Christenson E M, Dadsetan M, Wiggins M, Anderson J M, Hiltner A (2004b), 'Poly(carbonate urethane) and poly(ether urethane) biodegradation: *in vivo* studies' *J Biomed Mater Res*, 69A(3), 407–16.
- [24] Cornell J H, Kaplan A M, Rogers M R (1984), 'Biodegradability of photooxidized polyalkylenes', *J Appl Polym Sci*, 29, 2581–2597.
- [25] Cundell A M, Mulcock A P (1975), 'The biodegradation of vulcanized rubber', *Div Ind Microbiol*, 16, 88–96.

- [26] Darby R T, Kaplan A M (1968), 'Fungal susceptibility of polyurethanes', *Appl. Microbiol.*, 16, 900–905.
- [27] Deguchi T, Kakezawa M, Nishida T (1997), 'Nylon biodegradation by lignin-degrading fungi', *Appl Environ Microbiol.*, 63, 329–331.
- [28] Deguchi T, Kitaoka Y, Kakezawa M, Nishida T (1998), 'Purification and characterization of a nylon-degrading enzyme', *Appl Environ Microbiol.*, 64, 1366–1371.
- [29] Doi Y, Kanesawa Y, Tanahashi N, Kumagai Y (1992a), 'Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment', *Polym Degrad Stab*, 36, 173–177.
- [30] Doi Y, Kawaguchi Y, Komiya N, Nakamura S, Hiramitsu M, Yoshida Y, Kimura H (1992b), 'Synthesis and degradation of polyhydroxyalkanoates in *Alcaligenes eutrophus*', *FEMS Microbiol Rev*, 103, 103–108.
- [31] Doi Y, Kasuya K, Abe H, Koyama N, Ishiwatari S, Takagi K, Yoshida Y (1996), 'Evaluation of biodegradabilities of biosynthetic and chemo-synthetic polyesters in river water', *Polym Degrad Stab*, 51, 281–286.
- [32] Domb A J and Nudelman R (1995), 'In vivo and in vitro elimination of aliphatic polyanhydrides', *Biomaterials*, 16, 319–323.
- [33] Duine J A, Frank J Jr, Van Zeeland J K (1979), 'Glucose dehydrogenase from *Acinetobacter calcoaceticus*. A "quinoprotein"', *FEBS Lett*, 108, 443–446.
- [34] Dupret I, David C, Colpaert M, Loutz J-M, Wauven C (1999), 'Biodegradation of poly(ester-urethane)s by a pure strain of micro-organisms', *Macromol Chem Phys*, 200, 2508–2518.
- [35] Dwyer D F, Tiedje J M (1983), 'Degradation of ethylene glycol and polyethylene glycols by methanogenic consortia', *Appl Environ Microbiol*, 46, 185–190.
- [36] Ermilova I A, Danilova E Ya, Mazovetskaya V P, Vol'f L. A, Makarova E M (1979), 'Effect of microorganisms on a new type of poly(vinyl alcohol) fibers', in Gorlenko M V, *Mikroorg Nizshie Rast Razrushiteli Mater Izdelii*, Moscow, USSR, Izd. Nauka, 64–67.
- [37] Fakoussa R, Hofrichter M (1999), 'Minireview: microbiology and biotechnology of coal degradation', *Appl. Microbiol Biotechnol*, 52, 25–40.
- [38] Fakoussa R M, Frost P, Schwammle A (1997), 'Enzymatic depolymerization of low-rank coal (lignite)', *Proceedings, 9th International Conference on Coal Science*, eds Ziegler A, van Heek KH, Klein J, Wanzl W, Vol III, 1591, Essen: P&W Verlag.
- [39] Fields R D, Rodriguez F, Finn R K (1974), 'Microbial degradation of polyesters: Polycaprolactone degraded by *Pullularia pullulans*', *J Appl Polym Sci*, 18, 3571–3580.
- [40] Fincher E L, Payne W J (1962), 'Bacterial utilization of ether glycols', *Appl Microbiol*, 10, 542–547.
- [41] Fritsche W, Hofrichter M, Ziegenhagen D (1999), 'Biodegradation of coals and lignite', in Steinbüchel A, *Biochemical Principles and Mechanism of Biosynthesis and Biodegradation of Polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 265–272.
- [42] Fujimaki T (1998), 'Processability and properties of aliphatic polyester, BIONOLLE, synthesized by polycondensation reaction', *Polym Degrad Stab*, 59, 209–214.
- [43] Fukae R, Fujii T, Takeo M, Yamamoto T, Sato T, Maeda Y, Sangen O (1994), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with high isotacticity', *Polym J*, 26, 1381–1386.
- [44] Fukae R, Nakata K, Takeo M, Yamamoto T, Sangen O (2000), 'Biodegradation of PVAs with various stereoregularities', *Sen-I Gakkaishi*, 56, 254–258.
- [45] Fukui T, Narikawa T, Miwa K, Shirakura Y, Saito T, Tomita K (1988), 'Effect of limited tryptic modification of a bacterial poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase on its catalytic activity', *Biochem Biophys Acta*, 952, 164–171.

- [46] Gledhill W E, Saeger V W (1987), 'Degradation of sodium polyglyoxylate, a non-persistent metal sequestrant, in laboratory ecosystems', *J Ind Microbiol*, 2, 97–105.
- [47] Haines J R, Alexander M (1975), 'Microbial degradation of polyethylene glycols', *Appl Microbiol*, 29, 621–625.
- [48] Hakkarainen M, Karlsson S, Albertsson A-C (2000), 'Rapid (bio) degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms-low molecular weight products and matrix changes', *Polymer*, 41, 2331–2338.
- [49] Harayama S, Kok M, Neidle E L (1992), 'Functional and evolutionary relationships among diverse oxygenases', *Annu Rev Microbiol*, 46, 565–601.
- [50] Haschke H, Tomka I, Keilbach A (1998a), 'Systematic investigation on the biological degradability of packing material I. On the actual biological degradability of so-called biodegradable polymer films', *Monatshefte für Chemie*, 129, 253–279.
- [51] Haschke H, Tomka I, Keilbach A (1998b), 'Systematic investigation on the biological degradability of packing material. II. On the biodegradability of polyvinyl alcohol based films', *Monatshefte für Chemie*, 129, 365–386.
- [52] Hashimoto S, Fujita M (1985), 'Isolation of bacterium requiring three amino acids for polyvinyl alcohol degradation', *J Ferment Technol*, 63, 471–474.
- [53] Hatakka A (2001), 'Biodegradation of lignin', in Hofrichter M and Steinbüchel A, *Biopolymers 1. Lignin, Humic Substances and Coal*, Weinheim, Wiley-VCH, 129–180.
- [54] Hatanaka T, Asahi N, Tsuji M (1995a), 'Purification and characterization of poly(vinyl alcohol) dehydrogenase from *Pseudomonas* sp. 113P3', *Biosci Biotech Biochem*, 59, 1813–1816.
- [55] Hatanaka T, Kawahara T, Asahi N, Tsuji M (1995b), 'Effects of the structure of poly(vinyl alcohol) on the dehydrogenation reaction by poly(vinyl alcohol) dehydrogenase from *Pseudomonas* sp. 113P3', *Biosci Biotechnol Biochem*, 59, 1229–1231.
- [56] Hatanaka T, Hshimoto T, Kawahara T, Takami M, Asahi N, Wada R (1996), 'Biodegradability of oxidized poly(vinyl alcohol)', *Biosci Biotech Biochem*, 60, 1861–1863.
- [57] Hayashi T, Mukouyama M, Sakano K, Tani Y (1993), 'Degradation of a sodium acrylate oligomer by an *Arthrobacter* sp.', *Appl Environ Microbiol*, 59, 1555–1559.
- [58] Hayashi T, Nishimura H, Sakano K, Tani Y (1994), 'Microbial degradation of poly(sodium acrylate)', *Biosci Biotech Biochem*, 58, 444–446.
- [59] Haywood G W, Anderson A J, Chu L, Dawes E A (1988), 'Accumulation of polyhydroxyalkanoates by bacteria and the substrate specificities of the biosynthetic enzymes', *Biochem Soc Trans*, 16, 1046–1047.
- [60] Hegyell A F (1973), 'Use of organ cultures to evaluate biodegradation of polymer implant materials', *J Biomed Mater Res*, 7, 205–214.
- [61] Hejazi M, Piotukh K, Mattow J, Deutzmann R, Volkmer-Engerts R, Lockau W (2002), 'Isoaspartyl dipeptidase activity of plant-type asparaginases', *Biochem J*, 364, 129.
- [62] Hiraishi T, Kajiyama M, Tabata K, Yamato I, Doi Y (2003a), 'Genetic analysis and characterization of poly(aspartic acid) hydrolase-1 from *Sphingomonas* sp. KT-1', *Biomacromolecules*, 4, 80–86.
- [63] Hiraishi T, Kajiyama M, Tabata K, Abe H, Yamato I, Doi Y (2003b), 'Biochemical and molecular characterization of poly(aspartic acid) hydrolase-2 from *Sphingomonas* sp. KT-1', *Biomacromolecules*, 4, 1285–1292.
- [64] Hiraishi T, Kajiyama M, Yamato K, Doi Y (2004), 'Enzymatic hydrolysis of α - and β -oligo(L-aspartic acid)s by poly(aspartic acid) hydrolases-1 and 2 from

- Sphingomonas* sp. KT-1', *Macromol Biosci*, 4, 330–339.
- [65] Ho K L G, Pometto A L (1999), 'Temperature effects on soil mineralization of polylactic acid plastic in laboratory respirometers', *J Environ Polym Degrad*, 7, 101–108.
- [66] Hocking P J, Marchessault R H (1994), 'Biopolyesters', *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, 48–96.
- [67] Hofrichter M, Fakoussa R M (2001), 'Microbial degradation and modification of coal', in Hofrichter M, Steinbüchel A, *Biopolymers 1, Lignin, Humic Substances and Coal*, Weinheim, Wiley-VCH, 393–420.
- [68] Holker U, Fakoussa R M, Hofer M (1995), 'Growth substances control the ability of *Fusarium oxysporum* to solubilize low-rank coal', *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 44, 351–355.
- [69] Holland S J, Tighe B J, Gould P L (1986), 'Polymers for biodegradable medical devices I. The potential of polyesters as controlled macromolecular release systems', *J Controlled Release*, 4, 155–180.
- [70] Honda N, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y (2003), 'Reaction mechanism of enzymatic degradation of poly(butylene succinate-co-terephthalate) (PBST) with a lipase originated from *Pseudomonas cepacia*', *Macromol Biosci*, 3, 189–197.
- [71] Howard G T (2002), 'Biodegradation of polyurethane: a review', *Int Biodet Biodegr*, 49, 245–252.
- [72] Hosoya H, Miyazaki N, Sugisaki M, Tamura G (1978), 'Bacterial degradation of synthetic polymers and oligomers with the special reference to the case of polyethylene glycol', *Agric Biol Chem*, 42, 1545–1552.
- [73] Ikura Y, Kudo T (1999), 'Isolation of a microorganism capable of degradation poly(L-lactide)', *J Gen Appl Microbiol*, 45, 247–251.
- [74] Ines Mejia A G, Lucy Lopez B O, Mulet A P (1999), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with enzymatic extracts of *Phanerochaete chrysosporium*', *Macromol Symp*, 148, 131–47.
- [75] Ishioka R, Kitakuni E, Ichikawa Y (2002), 'Aliphatic polyesters: Bionolle', in Doi Y, Steinbüchel A, *Biopolymers, 4, Polyesters III, Applications and commercial products*, 275–297.
- [76] Ivanovics G, Erdos L (1937), 'The capsule hapten of anthrax bacilli', *Z Immunitätsforsch Experimentelle Therapie*, 90, 5–19.
- [77] Iwahashi M, Katsuragi T, Tani Y, Tsutsumi K, Kakiuchi K (2003), 'Mechanism for degradation of poly(sodium acrylate) by bacterial consortium no. L7-98', *J Biosci Bioeng*, 95, 483–487.
- [78] Iwata T, Doi Y (1998), 'Morphology and enzymatic degradation of poly(L-lactic acid) single crystals', *Macromolecules*, 31, 2461–2467.
- [79] Jarerat A, Tokiwa Y (2001), 'Degradation of poly(L-lactide) by a fungus', *Macromol Biosci*, 1, 136–140.
- [80] Jarerat A, Pranamuda H, Tokiwa Y (2002), 'Poly(L-lactide) degradation activity in various actinomycetes', *Macromol Biosci*, 2, 420–428.
- [81] Jarerat A, Tokiwa Y, Tanaka H (2003), 'Poly(L-lactide) degradation by *Kibdelosporangium aridum*', *Biotechnol Lett*, 25, 2035–2038.
- [82] Jendrossek D, Handrick R (2002), 'Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates', *Annual Review of Microbiology*, 56, 403–432.
- [83] Jendrossek D, Muller B, Schlegel H G (1993), 'Cloning and characterization of the poly(hydroxyalkanoic acid)-depolymerase gene locus, phaZ1 of *Pseudomonas lemoignei* and its gene-product', *Eur J Biochem*, 218, 701–710.
- [84] Jendrossek D, Tomasi G, Kroppenstedt R M (1997), 'Bacterial degradation of natural

- rubber: a privilege of actinomycetes', *FEMS Microbiol Lett*, 150, 179–188.
- [85] Kasuya K, Takagi K, Ishiwatari S, Yoshida Y, Doi Y (1998), 'Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters', *Polym Degrad Stabil*, 59, 327–332.
- [86] Kawagoshi Y, Fujita M (1997), 'Purification and properties of the polyvinyl alcohol oxidase with broad substrate range obtained from *Pseudomonas vesicularis* var. povalolyticus PH', *World J Microb Biotech*, 13, 273–277.
- [87] Kawagoshi Y, Fujita M (1998), 'Purification and properties of the polyvinyl alcohol-degrading enzyme 2,4-pentanedione hydrolase obtained from *Pseudomonas vesicularis* var. povalolyticus PH', *World J Microb Biotech*, 14, 95–100.
- [88] Kawai F (1992), 'Mechanisms of Bacterial degradation of polyethers and their copolymers', in Vert M, *Biodegradable Polymers and Plastics*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 20–29.
- [89] Kawai F (1993), 'Biodegradability and chemical structure of polyethers', *Kobunshi Ronbunshu*, 50, 775–780.
- [90] Kawai F (1995), 'Breakdown of plastics and polymers by microorganisms', in Fiechter A, *Advances in Biochemical Engineering/biotechnology*, Heidelberg, Springer-Verlag, Vol. 52, 151–194.
- [91] Kawai F (1997), 'Microbial aspects of the degradation of water-soluble synthetic polymers', *Macromol Symp*, 123, 177–187.
- [92] Kawai F (2002), 'Microbial degradation of polyethers', *Appl Microbiol Biotechnol*, 58, 30–38.
- [93] Kawai F (2003), 'Biodegradation of polyethers (polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol and others)', in Matsumura S and Steinbüchel A, *Biopolymers 9, Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 267–298.
- [94] Kawai F, Takeuchi M (1996), 'Taxonomic position of newly isolated polyethylene glycol-utilizing bacteria', *J Ferment Biotechnol*, 82, 492–494.
- [95] Kawai F, Yamanaka H (1986), 'Biodegradation of polyethylene glycol by symbiotic mixed culture (obligate mutualism)', *Arch Microbiol*, 146, 125–129.
- [96] Kawashima N, Ogawa S, Obuchi S, Matsui M, Yagi T (2002), 'Polylactic acid: LACEA', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers 4, Polyesters III*, Weinheim, Wiley-VCH, 251–274.
- [97] Kerem Z, Bao W L, Hammel K E (1998), 'Rapid polyether cleavage via extracellular one-electron oxidation by a brown-rot basidiomycete', *Proc Natl Acad Sci USA*, 95, 10373–10377.
- [98] Kim J-H, Lee J H (2002a), 'Preparation and chain-extension of P(LLA-*b*-TMC-*b*-LLA) triblock copolymers and their elastomeric properties', *Macromol Res*, 10(2), 54–59.
- [99] Kim J-H, Lee J H (2002b), 'Preparation and properties of poly(L-lactide)-block-poly(trimethylene carbonate) as biodegradable thermoplastic elastomer', *Polym J* (Tokyo, Japan), 34(3), 203–208.
- [100] Kinoshita S, Negoro S, Iba K, Muramatsu M, Bisaria V S, Swada S, Okada H (1977), '6-Aminohexanoic acid cyclic dimer hydrolase. A new cyclic amide hydrolase produced by *Achromobacter guttatus* KI74', *Eur J Biochem*, 80, 489–495.
- [101] Kinoshita S, Terada T, Taniguchi T, Takene Y, Masuda S, Matsunaga N, Okada H (1981), 'Purification and characterization of 6-aminohexanoic-acid-oligomer hydrolase of *Flavobacterium* sp. KI72', *Eur J Biochem*, 116, 547–551.
- [102] Kirk T K, Cullen D (1998), 'Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungi', in Young R A and Akhtar M, *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 273–307.

- [103] Kitagawa M, Tokiwa Y (1997), 'Enzymatic synthesis of polymerizable sugar ester and its chemical polymerization', *Carbohydr Lett*, 2, 343–348.
- [104] Kitagawa M, Tokiwa Y (1998), 'Synthesis of polymerizable sugar ester possessing long spacer catalyzed by lipase from *Alcaligenes* sp. and its chemical polymerization', *Biotechnol Lett*, 20, 627–630.
- [105] Kitagawa M, Takegami S, Tokiwa Y (1998), 'Free-radical polymerization of a reducing vinyl sugar ester in dimethylformamide and water', *Macromol Rapid Commun*, 19, 155–158.
- [106] Kitagawa M, Fan H, Raku T, Shibatani S, Maekawa Y, Hiraguri Y, Kurane R, Tokiwa Y (1999), 'Selective enzymatic preparation of vinyl sugar esters using DMSO as a denaturing co-solvent', *Biotechnol Lett*, 21, 355–359.
- [107] Kitagawa M, Fan H, Raku T, Kurane R, Tokiwa Y (2000a), 'Preparation of vinyl thymidine ester catalyzed by protease and its chemical polymerization', *Biotechnol Lett*, 22, 883–886.
- [108] Kitagawa M, Tokiwa T, Fan H, Raku T, Tokiwa Y (2000b), 'Transesterification of divinyladipate with glucose at various temperatures by an alkaline protease of *Streptomyces* sp.', *Biotechnol Lett*, 22, 879–882.
- [109] Kito M, Takimoto R, Yoshida T, Nagasawa T (2002a), 'Purification and characterization of an ϵ -poly-L-lysine-degrading enzyme from an ϵ -poly-L-lysine-producing strain of *Streptomyces albulus*', *Arch Microbiol*, 178, 325–330.
- [110] Kito M, Onjii Y, Yoshida T, Nagasawa T (2002b), 'Occurrence of ϵ -poly-L-lysine degrading enzyme in ϵ -poly-L-lysine-tolerant sphingobacterium multivorum OJ10: purification and characterization', *FEMS Microbiol Lett*, 207, 147–151.
- [111] Klingbeil B, Kroppenstedt RM, Jendrossek D (1996), 'Taxonomic identification of *Streptomyces exfoliatus* K10 and characterization of its poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase gene', *FEMS Microbiol Lett*, 142, 215–221.
- [112] Kunioka M (1995), 'Hydrolytic degradation and biodegradation of hydrogel prepared from microbial poly(ϵ -lysine)', *Sen'i Gakkaishi*, 51(3), 137–142.
- [113] Larson R J, Bookland E A, Williams R T, Yocom K M, Saucy D A, Freeman M B, Swift G (1997), 'Biodegradation of acrylic acid polymers and oligomers by mixed microbial communities in activated sludge', *J Environ Polym Degrad*, 5, 41–48.
- [114] Laurencin C, Domb A, Morris C, Brown V, Chasin M, McConnel R, Lange N, Langer R (1990), 'Poly(anhydride) administration in high doses *in vivo*: Studies of biocompatibility and toxicology', *J Biomed Mater Res*, 24, 1463–1481.
- [115] Leenslag J W, Pennings A J, Bos R R M, Rozema F R, Bioering G (1987), 'Resorbable materials of poly(L-lactide). 7. *In vivo* and *in vitro* degradation', *Biomaterials*, 8, 311–314.
- [116] Li X-M, Yang Z-H, Li H-Y, Chen Z-Y (2001), 'Immobilized anaerobic microorganisms for PCP biodegradation in wastewater', *Hunan Daxue Xuebao*, Ziran Kexueban, 28, 95–96, 106.
- [117] Liebmann-Vinson A, Timmins M (2003), 'Biodegradable polymers. Degradation mechanisms Part 2', PBM series, 2003 Vol 2 PT. *Biodegradable Polymers* 329–372.
- [118] Linos A, Berek M M, Reichelt R, Keller U, Schmitt J, Flemming H-C, Kroppenstedt R, Steinbüchel A (2000), 'Biodegradation of poly(*cis*-1,4-polyisoprene) rubbers by distinct actinomycetes: microbial strategies and detailed surface analysis', *Appl Environ Microbiol*, 66, 1639–1645.
- [119] Lions A, Steinbüchel A (2001), 'Biodegradation of natural and synthetic rubbers', in Koyama T, Steinbüchel A, *Biopolymers 2, Polyisoprenoides*, Weinheim, Wiley-VCH, 321–359.

- [120] Liu Zhi-lan, Zhou Yu, Zhuo Ren-xi (2003), 'Synthesis and properties of functional aliphatic polycarbonates', *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 41(24), 4001–4006.
- [121] Lunt J (1998), 'Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers', *Polym Degrad Stab*, 59, 145–152.
- [122] MacDonald RT, McCarthy SP, Gross RA (1996), 'Enzymatic degradability of poly(lactide): Effects of chain stereochemistry and material crystallinity', *Macromolecules*, 29, 7356–7361.
- [123] Marchant R E, Zhao Q, Anderson J M, Hiltner A (1987), 'Degradation of a poly(ether urethane urea) elastomer: infra-red and XPS studies', *Polymer*, 28, 2032–2039.
- [124] Marchessault R H, Monasterios C J, Lepoutre P (1990), 'Properties of poly(β -hydroxyalkanoate) latex: nascent morphology, film formation and surface chemistry', in Dawes E A, *Novel Biodegradable Microbial Polymers*, Dordrecht, Kluwer, 97–112.
- [125] Matheson L A, Labow R S, Santerre J P (2002), 'Biodegradation of polycarbonate-based polyurethanes by the human monocyte-derived macrophage and U937 cell systems', *J Biomed Mater Res*, 61(4), 505–513.
- [126] Mathisen T and Albertsson A-C (1990), 'Hydrolytic degradation of melt extruded fibers from β -propiolactone', *J Appl Polym Sci*, 39, 591–601.
- [127] Matsumura S (2003), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and its copolymers', in Matsumura S and Steinbüchel A, *Biopolymers 9, Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 329–361.
- [128] Matsumura S, Shigeno H (1993), 'Builder performance in detergent formulations and biodegradability of poly(sodium carboxylate) containing vinyl alcohol groups', *J Am Oil Chem Soc*, 70, 659–665.
- [129] Matsumura S, Tanaka T (1993), 'Design of biodegradable high molecular weight polycarboxylates: Poly(vinyl alcohol) block as a biodegradable segment', *Kobunshi Ronbunshu*, 50, 761–766.
- [130] Matsumura S, Tanaka T (1994), 'Novel malonate-type copolymers containing vinyl alcohol blocks as biodegradable segments and their builder performance in detergent formulations', *J Environ Polym Degrad*, 2, 89–97.
- [131] Matsumura S, Maeda S, Takahashi J, Yoshikawa S (1988a), 'Molecular design of biodegradable polyelectrolytes. I. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) and poly[(sodium acrylate)-co-(vinyl alcohol)]', *Kobunshi Ronbunshu*, 45, 317–324.
- [132] Matsumura S, Takahashi J, Maeda S, Yoshikawa S (1988b), 'Molecular design of biodegradable functional polymers, 1. Poly(sodium vinyloxyacetate)', *Makromol Chem, Rapid Commun*, 9, 1–5.
- [133] Matsumura S, Takahashi J, Maeda S, Yoshikawa S (1988c), 'Molecular design of biodegradable polyelectrolytes, 2. Biodegradation of poly(sodium vinyloxyacetate) and its copolymers', *Kobunshi Ronbunshu*, 45, 325–331.
- [134] Matsumura S, Kurita H, Shimokoube H (1993a), 'Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol', *Biotechnol Lett*, 15, 749–754.
- [135] Matsumura S, Ii S, Shigeno H, Tanaka T, Okuda F, Shimura Y, Toshima K (1993b), 'Molecular design of biodegradable functional polymers, 3. Biodegradability and functionality of poly[(sodium acrylate)-co-(vinyl alcohol)]', *Makromol Chem*, 194, 3237–3246.
- [136] Matsumura S, Shimura Y, Terayama K, Kiyohara T (1994), 'Effects of molecular weight and stereoregularity on biodegradation of poly(vinyl alcohol) by *Alcaligenes faecalis*', *Biotechnol Lett*, 16, 1205–1210.
- [137] Matsumura S, Shimura Y, Toshima K, Tsuji M, Hatanaka T (1995), 'Molecular design of

- biodegradable functional polymers, 4. Poly(vinyl alcohol) block as biodegradable segment', *Macromol Chem Phys*, 196, 3437–3445.
- [138] Matsumura S, Shimagami Y, Kanamaru M, Toshima K, Tsuji M (1997), 'Molecular design of biodegradable functional polymers, 5. Enzymatic degradation of polycarboxylates containing vinyl alcohol blocks as biodegradable segment', *Macromol Chem Phys*, 198, 2291–2305.
- [139] Matsumura S, Tsukada K, Toshima K (1999a), 'Novel lipase-catalyzed ring-opening copolymerization of lactide and trimethylene carbonate forming poly(ester carbonate)s', *Internat J Biolog Macromol*, 25, 161–167.
- [140] Matsumura S, Tomizawa N, Toki A, Nishikawa K, Toshima K (1999b), 'Novel poly(vinyl alcohol)-degrading enzyme and the degradation mechanism', *Macromolecules*, 32, 7753–7761.
- [141] Matsumura S, Tomizawa N, Toki A, Toshima K (2001), 'Enzymatic degradation of poly(vinyl alcohol) and its copolymer', in Steinbüchel A, *Biochemical principles and mechanism of biosynthesis and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 230–238.
- [142] Meinander K, Niemi M, Hakola J S, Selin J F (1997), 'Polylactides-Degradable polymers for fibers and films', *Macromol Symp*, 123, 147–153.
- [143] Mejia Amanda Ines G, Betty Lucy Lopez O, Antonio Mulet P, (1999), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with enzymatic extracts of *Phanerochaete chrysosporium*', *Macromol Symp*, 148, 131–147.
- [144] Mergaert J, Webb A, Anderson C, Wouters A, Swings J (1993), 'Microbial degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils', *Appl Environ Microbiol*, 59, 3233–3238.
- [145] Mochizuki M (2002), 'Properties and application of aliphatic polyester products', in Doi Y, Steinbüchel A, *Biopolymers 4, Polyesters III*, Weinheim, Wiley-VCH, 1–23.
- [146] Moon S I, Urayama H, Kimura Y (2003), 'Structural characterization and degradability of poly(L-lactic acid)s incorporating phenyl-substituted alpha-hydroxy acids as comonomers', *Macromol Biosci*, 3, 301–309.
- [147] Mori T, Sakimoto M, Kagi T, Sakai T (1996a), 'Isolation and characterization of a strain of *Bacillus megaterium* that degrades poly(vinyl alcohol)', *Biosci Biotech Biochem*, 60, 330–332.
- [148] Mori T, Sakimoto M, Kagi T, Sakai T (1996b), 'Degradation of vinyl alcohol oligomers by *Geotrichum* sp. WF9101', *Biosci Biotech Biochem*, 60, 1188–1190.
- [149] Mori T, Sakimoto M, Kagi T, Sakai T (1996c), 'Enantioselective oxidation of diols by secondary alcohol dehydrogenase from *Geotrichum* sp. WF9101', *Biosci Biotech Biochem*, 60, 1191–1192.
- [150] Morita M, Watanabe Y (1977), 'A secondary alcohol oxidase: a component of a polyvinyl alcohol degrading enzyme preparation', *Agric Biol Chem*, 41, 1535–1537.
- [151] Morita M, Hamada N, Sakai K, Watanabe Y (1979), 'Studies on poly(vinyl alcohol) degrading enzyme, part II. Purification and properties of secondary alcohol oxidase from a strain of *Pseudomonas*', *Agric Biol Chem*, 43, 1225–1235.
- [152] Mukai K, Yamada K, Doi Y (1993), 'Enzymatic degradation of poly(hydroxyalkanoates) by a marine bacterium', *Polym Degrad Stab*, 41, 85–91.
- [153] Müller H-M, Seebach D (1993), 'Poly (hydroxyalkanoates) – A 5th class of physiologically important organic biopolymers', *Angew Chem Internat Ed Eng*, 32, 477–502.
- [154] Müller R H, Lherm C, Herbort J, Couvreur P (1990), 'In vitro model for the degradation of alkylcyanoacrylate nanoparticles', *Biomaterials*, 11, 590–595.

- [155] Murphy C A, Cameron J A, Huang S J, Vinopal R T (1996), 'Fusarium polycaprolactone depolymerase is cutinase', *Appl Environ Microbiol*, 62, 456–460.
- [156] Nakamura K, Tomita T, Abe N, Kamio Y (2001), 'Purification and characterization of an extracellular poly(L-lactic acid) depolymerase from a soil isolate, *Amycolatopsis* sp strain K104-1', *Appl. Environ Microbiol*, 67, 345–353.
- [157] Nakajima-Kambe T, Onuma F, Kimpara N, Nakahara T (1995), 'Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source', *FEMS Microbiol Lett*, 129, 39–42.
- [158] Nakajima-Kambe T, Onuma F, Akutsu Y, Nakahara T (1997), 'Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35', *J Ferment Bioeng*, 83, 456–460.
- [159] Nakajima-Kambe T, Shigeno-Akutsu Y, Nomura N, Onuma F, Nakahara T (1999), 'Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes', *Appl Microbiol Biotechnol*, 51, 134–140.
- [160] Nakayama K, Saito T, Fukui T, Shirakura Y, Tomita K (1985), 'Purification and properties of extracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerases from *Pseudomonas-lemoignei*', *Biochem Biophys Acta*, 827, 63–72.
- [161] Nakayama A, Kawasaki N, Maeda Y, Arvanitoyannis I, Aiba S, Yamamoto N (1997), 'Study of biodegradability of poly(δ -valerolactone-co-L-lactides)', *J Appl Polym Sci*, 66, 741–748.
- [162] Nakayama A, Kawasaki Aiba S, N, Maeda Y, Arvanitoyannis I, Yamamoto N (1998), 'Synthesis and biodegradability of novel copolyesters containing γ -butyrolactone units', *Polymer*, 39, 1213–1222.
- [163] Nishida H, Tokiwa Y (1993), 'Distribution of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) aerobic degrading microorganism in different environments', *J Environ Polym Degrad*, 1, 227–233.
- [164] Nishida H, Tokiwa Y (1994), 'Degradation of poly(2-oxepanone) by phytopathogenes', *Chem Lett*, 1547–1550.
- [165] Nishioka M, Tuzuki T, Wanajyo Y, Oonami H, Horiuchi T (1994), 'Biodegradation of BIONOLLE', in Doi Y and Fukuda K, *Biodegradable Plastics and Polymers*, Studies in Polymer Science 12, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science B.V., 584–590.
- [166] Nishida H, Konno M, Ikeda A, Tokiwa Y (2000a), 'Microbial degradation of poly(p-dioxanone) I. Isolation of degrading microorganisms and microbial decomposition in pure culture', *Polym Degrad Stab*, 68, 205–217.
- [167] Nishida H, Konno M, Tokiwa Y (2000b), 'Microbial degradation of poly(p-dioxanone) II. Isolation of hydrolyzates-utilizing microorganisms and utilization of poly(p-dioxanone) by mixed culture', *Polym Degrad Stab*, 68, 271–280.
- [168] Nomura N, Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nakahara T (1998), 'Cloning and sequence analysis of a polyurethane esterase of *Comamonas acidovorans* TB-35', *J Ferment Bioeng*, 86, 339–345.
- [169] Nomura N, Deguchi T, Akutsu Y S, Kanbe T N, Nakahara T (2001), 'Gene structures and catalytic mechanisms of microbial enzymes able to biodegrade the synthetic solid polymers nylon and polyester polyurethane', *Biotechnol Genet Eng Re*, 18, 125–147.
- [170] Nord F F (1936), 'Dehydrogenation ability of *Fusarium lini* B2', *Naturwissenschaften*, 24, 763.
- [171] Obradors N, Aguilar J (1991), 'Efficient biodegradation of high-molecular-weight polyethylene glycols by pure cultures of *Pseudomonas stutzeri*', *Appl Environ Mi*

- crobiol*, 57, 2383–2388.
- [172] Obst M, Steinbüchel A (2004), 'Microbial degradation of poly(amino acid)s.' *Biomacromolecules*, 5, 1166–1176.
- [173] Obst M, Oppermann-Sanio F B, Luftmann H, Steinbüchel A (2002), 'Isolation of cyanophycin-degrading bacteria, cloning and characterization of an extracellular cyanophycinase gene (cphE) from *Pseudomonas anguilliseptica* strain BI – The cphE gene from P-anguilliseptica BI encodes a cyanophycin-hydrolyzing enzyme', *J Biol Chem*, 277, 25096–25105.
- [174] Obst M, Sallam A, Luftmann H, Steinbüchel A (2004), 'Isolation and characterization of Gram-positive cyanophycin-degrading bacteria – Kinetic studies on cyanophycin depolymerase activity in aerobic bacteria', *Biomacromolecules*, 5, 153–161.
- [175] Ogata K, Kawai F, Fukaya M, Tani Y (1975), 'Isolation of polyethylene glycols-assimilable bacteria', *J Ferment Technol*, 53, 757–761.
- [176] Ohshiro T, Shinji M, Morita Y, Takayama Y, Izumi Y (1997), 'Novel L-specific cleavage of the urethane bond of *t*-butoxycarbonylamino acids by whole cells of *Corynebacterium aquaticum*', *Appl Microbiol Biotechnol*, 48, 546–548.
- [177] Oppermann F B, Pickartz S, Steinbüchel A (1998), 'Biodegradation of polyamides', *Polymer Degradation and Stability*, 59, 337–344.
- [178] Owen S, Otani T, Masaoka S, Ohe T (1996), 'The biodegradation of low-molecular-weight urethane compounds by a strain of *Exophiala jeanselmei*', *Biosci Biotechnol Biochem*, 60, 244–248.
- [179] Pego A P, Siebum B, Van Luyn M J A, Van Seijen X J G Y, Poot A A, Grijpma D W, Feijen J (2003a), 'Preparation of Degradable Porous Structures Based on 1,3-Trimethylene Carbonate and D,L-Lactide (co)polymers for Heart Tissue Engineering', *Tissue Eng*, 9(5), 981–994.
- [180] Pego A P, Van Luyn M J A, Brouwer L A, van Wachem P B, Poot A A, Grijpma D W, Feijen J (2003b), 'In vivo behavior of poly(1,3-trimethylene carbonate) and copolymers of 1,3-trimethylene carbonate with D,L-lactide or ϵ -caprolactone: Degradation and tissue response', *J Biomed Mater Res, Part A*, 67A(3), 1044–1054.
- [181] Ping O C (2002), 'The hydrolytic degradation of polydioxanone (PDSII) sutures. Part II: Micromechanisms of deformation', *J Biomed Mater Res*, 63(3), 291–298.
- [182] Pitt C G, Chasalow F I, Hibionada Y M, Kimas D M, Schindler A (1981), 'Aliphatic polyesters. 1. The degradation of poly (ϵ -caprolactone) *in vivo*', *J Appl Polym Sci*, 26, 3787.
- [183] Pranamuda H, Tokiwa Y (1999), 'Degradation of poly(L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*', *Biotechnol Lett*, 21, 901–905.
- [184] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H (1995), 'Microbial degradation of an aliphatic polyester with a high melting point, poly(tetramethylene succinate)', *Appl Environ Microbiol*, 61, 1828–1832.
- [185] Pranamuda H, Tokiwa Y, Tanaka H (1997), 'Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp.', *Appl Environ Microbiol*, 63, 1637–1640.
- [186] Pranamuda H, Chollakup R, Tokiwa Y (1999), 'Degradation of polycarbonate by a polyester-degrading strain, *Amycolatopsis* sp. strain HT-6', *Appl. Environ Microbiol*, 65, 4220–4222.
- [187] Pranamuda H, Tsuchii A, Tokiwa Y (2001), 'Poly(L-lactide)-degrading enzyme produced by *Amycolatopsis* sp.', *Macromol Biosci*, 1, 25–29.
- [188] Quigley D R, Ward B, Crawford D L, Hatcher H J, Dugan P R (1989), 'Evidence that microbially produced alkaline materials are involved in coal biosolubilization', *Appl Biochem Biotechnol*, 20/21, 753–763.

- [189] Ray J A, Doddi N, Regula D, Williams J A, Melveger A (1981), 'Polydioxanone, A novel monofilament synthetic absorbable suture', *Surg Gynecol Obstet*, 153, 497–507.
- [190] Reeve M S, McCarthy S P, Downey M J, Gross R A (1994), 'Polylactide stereochemistry: Effect on enzymatic degradability', *Macromolecules*, 27, 825–831.
- [191] Richter R, Hejazi M, Kraft R, Ziegler K, Lockau W (1999), 'Cyanophycinase, a peptidase degrading the cyanobacterial reserve material multi-L-arginyl-poly-L-aspartic acid (cyanophycin) – Molecular cloning of the gene of *Synechocystis* sp. PCC 6803, expression in *Escherichia coli*, and biochemical characterization of the purified enzyme', *Eur J Biochem*, 263, 163–199.
- [192] Saito T, Suzuki K, Yamamoto J, Fukui T, Miwa K, Tomita K, Nakanishi S, Odani S, Suzuki J I, Ishikawa K (1989), 'Cloning, nucleotide-sequence, and expression in *Escherichia coli* of the gene for poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes-faecalis*', *J Bacteriol*, 171 (1), 184–189.
- [193] Sakai K, Morita M, Hamada N, Watanabe Y (1981), 'Studies on the poly(vinyl alcohol) degrading enzyme. 3. Purification and properties of oxidized poly(vinyl alcohol)-degrading enzyme', *Agric Biol Chem*, 45, 63–71.
- [194] Sakai K, Hamada N, Watanabe Y (1983), 'Separation of secondary alcohol oxidase and oxidized poly(vinyl alcohol) hydrolase by hydrophobic and dye-ligand chromatographies', *Agric Biol Chem*, 47, 153–155.
- [195] Sakai K, Morita M, Hamada N, Watanabe Y (1984), 'Non-enzymatic degradation of secondary alcohol oxidase-oxidized poly(vinyl alcohol)', *Agric Biol Chem*, 48, 1093–1095.
- [196] Sakai K, Hamada N, Watanabe Y (1985a), 'Purification and properties of secondary alcohol oxidase with an acidic isoelectric point', *Agric Biol Chem*, 49, 817–825.
- [197] Sakai K, Hamada N, Watanabe Y (1985b), 'A new enzyme, β -diketone hydrolase: a component of a poly(vinyl alcohol)-degrading enzyme preparation', *Agric Biol Chem*, 49, 1901–1902.
- [198] Sakai K, Hamada N, Watanabe Y (1985c), 'Studies on the poly(vinyl alcohol) degrading enzyme. 5. Purification and properties of oxidized poly(vinyl alcohol) hydrolase with an acidic isoelectric point', *Agric Biol Chem*, 49, 827–833.
- [199] Sakai K, Hamada N, Watanabe Y (1986), 'Studies on the poly(vinyl alcohol) degrading enzyme. 6. Degradation mechanism of poly(vinyl alcohol) by successive reactions of secondary alcohol oxidase and β -diketone hydrolase from *Pseudomonas* sp.', *Agric Biol Chem*, 50, 989–996.
- [200] Sakai K, Fukuba M, Hasui Y, Moriyoshi K, Ohmoto T, Fujita T, Ohe T (1998), 'Purification and characterization of an esterase involved in poly(vinyl alcohol) degradation by *Pseudomonas vesicularis* PD', *Biosci Biotechnol Biochem* 62, 2000–2007.
- [201] Sakai K, Kawano H, Iwami A, Nakamura M, Moriguchi M (2001), 'Isolation of a thermophilic poly-L-lactide degrading bacterium from compost and its enzymatic characterization', *J Biosci Bioeng*, 92, 298–300.
- [202] Sakazawa C, Shima M, Taniguchi Y, Kato N (1981), 'Symbiotic utilization of polyvinyl alcohol by mixed cultures', *Appl Environ Microbiol*, 41, 261–267.
- [203] Salisbury S A, Forrest H S, Cruse W B T, Kennard O (1979), 'A novel coenzyme from bacterial primary alcohol dehydrogenases', *Nature*, 280, 843–844.
- [204] Santerre J P, Labow R S, Duguay D G, Erfle D, Adams G A (1994), *J Biomed Mater Res*, 28, 1187–1199.
- [205] Sawada H (1986), 'Depolymerization', in Mark *et al.*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd edn, Vol. 4, New York, Wiley, 719–745.

- [206] Schink B, Stieb M (1983), 'Fermentative degradation of polyethylene glycol by a strictly anaerobic, Gram-negative, non-sporeforming bacterium, *Pelobacter venetianus* sp. nov.', *Appl Environ Microbiol*, 45, 1905–1913.
- [207] Senior P J, Dawes E A. (1971), 'Poly(β -hydroxybutyrate) biosynthesis and the regulation of glucose metabolism in *Azotobacter beijerinckii*', *Biochem J*, 125, 55–66.
- [208] Senior P J, Dawes E A (1973), 'The regulation of poly- β -hydroxybutyrate metabolism in *Azotobacter beijerinckii*', *Biochem J*, 134, 225–238.
- [209] Shibatani S, Kitagawa M, Tokiwa Y (1997), 'Enzymatic synthesis of vinyl sugar ester in dimethylformamide', *Biotechnol Lett*, 19, 511–514.
- [210] Shima S, Sakai H (1981), 'Poly-L-Lysine produced by streptomyces. 2. Taxonomy and fermentation studies', *Agric Biol Chem*, 45, 2497–2502.
- [211] Shimao M, Taniguchi Y, Shikata S, Kato N, Sakazawa C (1982), 'Production of polyvinyl alcohol oxidase by a symbiotic mixed culture', *Appl Environ Microbiol*, 44, 28–32.
- [212] Shimao M, Saimoto H, Kato N, Sakazawa C (1983a), 'Properties and roles of bacterial symbionts of polyvinyl alcohol-utilizing mixed cultures', *Appl Environ Microbiol*, 46, 605–610.
- [213] Shimao M, Tsuda T, Takahashi M, Kato N, Sakazawa C (1983b), 'Purification of membrane-bound polyvinyl alcohol oxidase in *Pseudomonas* sp. VM15C', *FEMS Microbiol Lett*, 20, 429–433.
- [214] Shimao M, Yamamoto H, Ninomiya K, Kato N, Adachi O, Ameyama M, Sakazawa C (1984), 'Pyrroloquinoline quinone as an essential growth factor for a poly(vinyl alcohol)-degrading symbiont *Pseudomonas* sp. VM15C', *Agric Biol Chem*, 48, 2873–2876.
- [215] Shimao M, Fujita I, Kato N, Sakazawa C (1985a), 'Enhancement of pyrroloquinoline quinone production and polyvinyl alcohol degradation in mixed continuous cultures of *Pseudomonas putida* VM15A and *Pseudomonas* sp. strain VM15C with mixed carbon sources', *Appl Environ Microbiol*, 49, 1389–1391.
- [216] Shimao M, Nishimura Y, Kato N, Sakazawa C (1985b), 'Localization of polyvinyl alcohol oxidase produced by a bacterial symbiont, *Pseudomonas* sp. strain VM15C', *Appl Environ Microbiol*, 49, 8–10.
- [217] Shimao M, Ninomiya K, Kuno O, Kato N, Sakazawa C (1986), 'Existence of a novel enzyme, pyrroloquinoline quinone-dependent polyvinyl alcohol dehydrogenase, in a bacterial symbiont, *Pseudomonas* sp. strain VM15C', *Appl Environ Microbiol*, 51, 268–275.
- [218] Shimao M, Onishi S, Kato N, Sakazawa C (1989), 'Pyrroloquinoline quinone-dependent cytochrome reduction in polyvinyl alcohol-degrading *Pseudomonas* sp. Strain VM-15C', *Appl Environ Microbiol*, 55, 275–278.
- [219] Shimao M, Tamogami T, Nishi K, Harayama S (1996), 'Cloning and characterization of the gene encoding pyrroloquinoline quinone-dependent poly(vinyl alcohol) dehydrogenase of *Pseudomonas* sp. strain VM15C', *Biosci Biotech Biochem*, 60, 1056–1062.
- [220] Shirakura Y, Fukui T, Saito T, Okamoto Y, Narikawa T, Koide K, Tomita K, Takemasa T, Masamune S (1986), 'Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) by poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes-faecalis* T-1', *Biochem Biophys Acta*, 880, 46–53.
- [221] Soeda Y, Toshima K, Matsumura S (2003), 'Sustainable enzymatic preparation of polyaspartate using a bacterial protease', *Biomacromolecules*, 4, 196–203.
- [222] Soeda Y, Toshima K, Matsumura S (2004), 'Enzymatic synthesis and chemical recycling of poly(carbonate-urethane)', *Macromol Biosci*, 4, 721–728.

- [223] Soeda Y, Toshima K, Matsumura S (2005), 'Synthesis and chemical recycling of novel poly(ester-urethane) using an enzyme', *Macromol Biosci*, 5, in press.
- [224] Solaro R, Corti A, Chiellini E (2000), 'Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis', *Polym Adv Technol*, 11, 873–878.
- [225] Suggs L J, Mikos A G (1996), 'Synthetic biodegradable polymers for medical applications', in Mark J E, *Physical properties of polymers handbook*, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 615–624.
- [226] Suyama T, Tokiwa Y (1997), 'Enzymatic degradation of an aliphatic polycarbonate poly(tetramethylene carbonate)', *Enzyme Microb Technol*, 20, 122–126.
- [227] Suyama T, Shigematsu T, Takaichi S, Nodasaka Y, Fujikawa S, Hosoya H, Tokiwa Y, Kanagawa T, Hanada S (1999), 'Roseateles depolymerans gen. nov., sp. nov., a new bacteriochlorophyll a-containing obligate aerobe belonging to the beta-subclass of the Proteobacteria', *Int J System Bacteriology*, 49, 449–457.
- [228] Suzuki T (1976), 'Purification and some properties of polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* O-3', *Agric Biol Chem*, 40, 497–504.
- [229] Suzuki T (1978), 'Oxidation of secondary alcohols by polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* O-3', *Agric Biol Chem*, 42, 1187–1194.
- [230] Suzuki T, Tahara Y (2003), 'Characterization of the *Bacillus subtilis* ywtD gene, whose product is involved in γ -polyglutamic acid degradation', *J Bacteriol*, 185, 2379–2382.
- [231] Suzuki T, Tsuchii A (1983), 'Degradation of diketones by polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by *Pseudomonas* sp.', *Process Biochem*, 18(6), 13–16.
- [232] Suzuki T, Ichihara Y, Yamada M, Tonomura K (1973a), 'Some characteristics of *Pseudomonas* O-3 which utilizes polyvinyl alcohol', *Agric Biol Chem*, 37, 747–756.
- [233] Suzuki T, Ichihara Y, Dazai M, Misono T (1973b), 'Treatment conditions of waste water containing polyvinyl alcohol using activated sludge', *J Ferment Technol*, 51, 692–698.
- [234] Tabata K, Abe H, Doi Y (2000), 'Microbial degradation of poly(aspartic acid) by two isolated strains of *Pedobacter* sp and *Sphingomonas* sp.', *Biomacromolecules*, 1, 157–161.
- [235] Tabata K, Kajiyama M, Hiraishi T, Abe H, Yamato I, Doi Y (2001), 'Purification and characterization of poly(aspartic acid) hydrolase from *Sphingomonas* sp KT-1', *Biomacromolecules*, 2, 1155–1160.
- [236] Tachibana S, Kawai F, Yasuda M (2002), 'Heterogeneity of dehydrogenases of *Stenotrophomonas maltophilia* showing dye-linked activity with polypropylene glycols', *Biosci Biotechnol Biochem*, 66, 737–742.
- [237] Takeuchi M, Kawai F, Shimada Y, Yokota A (1993), 'Taxonomic study of polyethylene glycol-utilizing bacteria: Emended description of the genus *Sphingomonas* and new descriptions of *Sphingomonas macrogoltabidus* sp. nov., *Sphingomonas-Sanguis* sp. nov., *Sphingomonas-Terrae*, sp. nov., System', *Systematic and Appl Microbiol*, 16, 227–238.
- [238] Tanaka Y, Saito T, Fukui T, Tanio T, Tomita K (1981), 'Purification and properties of D(-)-3-hydroxybutyrate-dimer hydrolase from *Zoogloea-ramigera* I-16-M', *Eur J Biochem*, 118, 177–182.
- [239] Tanaka T, Hiruta O, Futamura T, Uotani K, Satoh A, Taniguch M, Oi S (1993a), 'Purification and characterization of poly(γ -glutamic acid) hydrolase from a filamentous fungus, *Myrothecium* sp. TM-422', *Biosci Biotechnol Biochem*, 57, 2148–2153.
- [240] Tanaka T, Yamaguchi T, Hiruta O, Futamura T, Uotani K, Satoh A, Taniguch M, Oi S (1993b), 'Screening for microorganisms having poly(γ -grutamic acid) endo hyd

- rolase activity and the enzyme-production by *Myrothecium* sp TM-4222', *Biosci Biotechnol Biochem*, 57, 1809–1810.
- [241] Tang Y W, Labow R S, Revenko I, Santerre J P (2002), 'Influence of surface morphology and chemistry on the enzyme catalyzed biodegradation of polycarbonate-urethanes', *J Biomat Sci*, Polym edn, 13(4), 463–483.
- [242] Tang Y W, Labow R S; Santerre J P (2003a), 'Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes', *Biomaterials*, 24(17), 2805–2819.
- [243] Tang Y W, Labow R S, Santerre J P (2003b), 'Enzyme induced biodegradation of polycarbonate-polyurethanes: dose dependence effect of cholesterol esterase', *Biomaterials*, 24(12), 2003–2011.
- [244] Tanio T, Fukui T, Shirakura Y, Saito T, Tomita K, Kaiho T, Masamune S (1982), 'An extracellular poly(3-hydroxybutyrate) depolymerase from *Alcaligenes-faecalis*', *Eur J Biochem*, 124, 71–77.
- [245] Tansengco M L, Tokiwa Y (1998a), 'Thermophilic microbial degradation of polyethylene succinate', *World J Microbiol Biotechnol*, 14, 133–138.
- [246] Tansengco M L, Tokiwa Y (1998b), 'Comparative population study on aliphatic polyesters-degrading microorganisms at 50 °C', *Chem Lett*, 1998, 1043–1044.
- [247] Tokiwa Y (2003a), 'Biodegradation of polycarbonates', in Matsumura S and Steinbüchel A, *Biopolymers 9, Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 417–422.
- [248] Tokiwa Y (2003b), 'Biodegradation of polyurethanes', in Matsumura S and Steinbüchel A, *Biopolymers 9, Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers*, Weinheim, Wiley-VCH, 323–328.
- [249] Tokiwa Y, Calabria B P (2004), 'Degradation of microbial polyesters', *Biotechnol Lett*, 26, 1181–1189.
- [250] Tokiwa Y, Jarerat A (2004), 'Biodegradation of poly(L-lactide)', *Biotechnol Lett*, 26, 771–777.
- [251] Tokiwa Y, Pranamuda H (2001), 'Microbial degradation of aliphatic polyesters', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers, 3b, Properties and chemical synthesis*, Weinheim, Wiley-VCH, 85–103.
- [252] Tokiwa Y, Suzuki T (1977a), 'Hydrolysis of polyesters by lipases', *Nature*, 270, 76–78.
- [253] Tokiwa Y, Suzuki T (1977b), 'Microbial degradation of polyesters. Part III. Purification and some properties of polyethylene adipate-degrading enzyme produced by *Penicillium* sp. strain 14-3', *Agric Biol Chem*, 41, 265–274.
- [254] Tokiwa Y, Suzuki T (1981), 'Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase', *J Appl Polym Sci*, 26, 441–448.
- [255] Tokiwa Y, Suzuki T, Takeda K (1988), 'Two types of lipases in hydrolysis of polyester', *Agric Biol Chem*, 52, 1937–1943.
- [256] Tokiwa Y, Konno M, Nishida H (1999a), 'Isolation of silk degrading microorganisms and its poly(L-lactide) degradability', *Chem Lett*, 355–356.
- [257] Tokiwa Y, Kitagawa M, Fan H, Yokochi T, Raku T, Hiraguri Y, Shibatani S, Maekawa Y, Kashimura N, Kurane R (1999b), 'Regio-selective preparation of vinyl adenosine ester catalyzed by alkaline protease', *Biotechnol Tech*, 13, 563–566.
- [258] Tokiwa Y, Fan H, Hiraguri Y, Kurane R, Kitagawa M, Shibatani S, Maekawa Y (2000), 'Biodegradation of a sugar branched polymer consisting of sugar, fatty acid and poly(vinyl alcohol)', *Macromolecules*, 33, 1636–1639.
- [259] Tomita K, Kojoh K, Suzuki A (1997), 'Isolation of thermophiles assimilating poly(ethylene-co-vinyl alcohol)', *J Ferment Bioeng*, 84, 400–402.

- [260] Tomita K, Kuroki Y, Nakai K (1999), 'Isolation of thermophiles degrading poly(L-lactic acid)', *J Biosci Bioeng*, 87, 752–755.
- [261] Torres A, Li S M, Roussos S, Vert M (1996), 'Screening of microorganisms for biodegradation of poly(lactic acid) and lactic acid-containing polymers', *Appl Environ Microbiol*, 62, 2393–2397.
- [262] Tsuchii A, Takeda K (1990), 'Rubber-degrading enzyme from a bacterial culture', *Appl Environ Microbiol*, 56, 269–274.
- [263] Tsuchii A, Tokiwa Y (1999a), 'Microbial degradation of natural rubber', in Steinbüchel A, *Biochemical Principles and Mechanisms of Biosynthesis and Biodegradation of Polymers*, Wiley-VCH, 258–264.
- [264] Tsuchii A, Tokiwa Y (1999b), 'Colonization and disintegration of tire rubber by a colonial mutant of *Nocardia*', *J Biosci Bioeng*, 87, 542–544.
- [265] Tsuchii A, Suzuki T, Takeda K (1985), 'Microbial degradation of natural rubber vulcanizates', *Appl Environ Microbiol*, 50, 965–970.
- [266] Tsuji M (2000), 'Study of biodegradation of polyvinyl alcohol', *Seibunkaisei Kemikarusu to Purasuchikku*, ed. Tomita K, 166–173. CMC.
- [267] Tsuji H, Ishizaka T (2001), 'Preparation of porous poly(ϵ -caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide)', *Macromol Biosci*, 1, 59–65.
- [268] Tsuji H, Miyauchi S (2001), 'Poly(L-lactide) VI. Effects of crystallinity on enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide) without free amorphous region', *Polym Degrad Stab* 71, 415–424.
- [269] Tsuji H, Nakahara K (2002), 'Poly(L-lactide) IV. Hydrolysis in acid media', *J Appl Polym Sci*, 86, 186–194.
- [270] Tsutsumi C, Nakagawa K, Shirahama H, Yasuda H, (2002), 'Enzymatic degradations of copolymers of L-lactide with cyclic carbonates', *Macromol Biosci*, 2(5), 223–232.
- [271] Tsutsumi C, Yamamoto K, Ichimaru A, Nodono M, Nakagawa K, Yasuda H (2003a), 'Biodegradations of block copolymers composed of L- or D,L-lactide and six-membered cyclic carbonates prepared with organolanthanide initiators', *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 41(22), 3572–3588.
- [272] Tsutsumi C, Nakagawa K, Shirahama H, Yasuda H (2003b), 'Biodegradations of statistical copolymers composed of D,L-lactide and cyclic carbonates', *Polym Internat*, 52(3), 439–447.
- [273] Uefuji M, Kasuya K, Doi Y (1997), 'Enzymatic degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]: secretion and properties of PHB depolymerase from *Pseudomonas stutzeri*', *Polym Degrad Stab*, 58, 275–281.
- [274] Van der Meer R A, Duine J A (1986), 'Covalently bound pyrroloquinoline quinone is the organic prosthetic-group in human placental lysyl oxidase', *Biochem J*, 239, 789–791.
- [275] Vert M (2002), 'Polyglycolide and copolyesters with lactide', in Doi Y and Steinbüchel A, *Biopolymers 4, Polyesters III*, Weinheim, Wiley-VCH, 179–202.
- [276] Wang G B, Santerre J P, Labow R S (1997), 'High-performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometric identification of breakdown products associated with the biological hydrolysis of a biomedical polyurethane', *J. Chromatog B*, 698, 69–80.
- [277] Watanabe Y (1981), 'Enzymatic degradation of synthetic high polymers. Poly(vinyl alcohol) degrading enzyme', *Kagaku to Seibutsu*, 19, 391–396.
- [278] Watanabe Y, Morita M, Hamada N, Tsujisaka Y (1975), 'Formation of hydrogen peroxide by a polyvinyl alcohol degrading enzyme', *Archiv Biochem Biophys*, 39, 2447–2448.
- [279] Watanabe Y, Hamada N, Morita M, Tsujisaka Y (1976), 'Purification and properties of a

- polyvinyl alcohol-degrading enzyme produced by a strain of *Pseudomonas*', *Archiv Biochem Biophys*, 174, 575–581.
- [280] Witt U, Einig T, Yamamoto M, Kleeberg I, Deckwer W D, Müller R J (2001), 'Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates', *Chemosphere*, 44, 289–299.
- [281] Yamada K, Mukai K, Doi Y (1993), 'Enzymatic degradation of poly(hydroxyalkanoates) by *Pseudomonas pickettii*', *Int J Biol Macromol*, 15, 215–220.
- [282] Yang K-K, Wang X L, Wang Y Z (2002), 'Poly(*p*-dioxanone) and its copolymers', *J Macromol Sci, Polym Rev*, C42(3), 373–398.
- [283] Yoon K R, Chi Y S, Lee K B, Lee J K, Kim D J, Koh Y J, Joo S W, Yun W S, Choi I S (2003), 'Surface-initiated, ring-opening polymerization of *p*-dioxanone from gold and silicon oxide surfaces', *J Mater Chem*, 13(12), 2910–2914.
- [284] Yoshida T, Nagasawa T (2003), 'ε-Poly-L-lysine: microbial production, biodegradation and application potential', *Appl Microbiol Biotechnol*, 62, 21–26.
- [285] Zhao Q, Marchant R E, Anderson J M, Hiltner A (1987), 'Long term biodegradation in vitro of poly(ether urethane urea): a mechanical property study', *Polymer*, 28, 2040–2046.
- [286] Zhou Y, Zhuo R, Liu Z (2004), 'Synthesis and properties of novel biodegradable triblock copolymers of poly(5-methyl-5-methoxycarbonyl-1,3-dioxan-2-one) and poly(ethylene glycol)', *Polymer*, 45(16), 5459–5463.

第 15 章 聚合物的酶促降解

G Madras, Indian Institute of Science, India

15.1 前言

ISO472, 1988 定义生物降解塑料如下:

一种在特定环境条件下聚合物的化学结构发生很大的变化,进而导致一些性能的损失,这些性能可以通过在一定应用时间内适合于特定塑料的标准方法测定,根据测定得到的结果可以对塑料进行分类。聚合物的化学结构变化由自然界中的微生物作用所致。

在 1994 年修订的 ASTM 定义 (ASTM 标准 D-5488-84d) 中,引入了包装材料的标准术语,并将生物降解定义如下:

聚合物可以分解为二氧化碳、甲烷、水和无机化合物,或者在微生物酶催化的主要降解机理中生成生物群,且上述产物都可以在特定的时间内用标准方法进行测定,根据分析结果可以确定聚合物的处理条件。

生物降解的过程就是利用细菌、真菌、酵母及其酶消耗聚合物并引起其化学结构的明显变化。实际上,在一定的时期内,生物降解塑料可以完全断裂为简单结构的分子,如环境中的二氧化碳和水。特定时间内的生物降解性能是聚合物的一个重要指标,在该时间段内聚合物可以完全被消化和消失,同时不会残留任何毒性或环境有害性残余物 (Chandra 和 Rustgi, 1998)。需要特别注意的是,能够完全生物降解的聚合物很少,这是由于总有部分少量的聚合物被嵌入微生物群、腐殖质或其他天然产品中 (Alexander, 1977; Atlas 和 Bartha, 1997; Narayan, 1993)。

多种多样的碳-碳键、碳-非碳键、碳和其他取代基团以及各种不同的构象、取向和化学立构规整性组合成了大量的聚合物。合成聚合物已经在各种工业、家庭和生物医药等方面得到了广泛应用。这些聚合物通常具有很高的稳定性,且在通常的环境中具有耐降解性能,特别是那些仅以碳链接形成的聚合物。正因为如此,多数商业化的聚合物 (如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯) 实际上不具有生物降解性能。然而,其他在主链上含有杂原子的聚合物则在酯键或酰胺键链接处易于发生水解断裂。人们通常认为,如果聚合物的结构与天然聚合物分子类似,那么该聚合物也易于发生生物降解。然而需要注意的是,聚合物化学结构的任何细微变化都将有可能导致聚合物生物降解性能的改变。

有多种因素会影响到聚合物的生物降解性能,除了合适的微生物,降解过程还依赖于聚合物的结构、形态和相对分子质量。天然大分子 (如蛋白质、纤维素和淀

粉) 通常首先在生物体系中发生水解降解, 然后再发生氧化反应。很多合成生物降解聚合物在主链上含有可水解的链接, 如酯键和氨基甲酸酯键。将取代基团如羟基、羧基、甲基和苯基等基团引入聚合物链也可以提高其生物降解性能 (Huang 等, 1978)。由于聚合物需具有一定的韧性使酶的活性点进行作用, 因此韧性的脂肪聚酯要比刚性的芳香聚酯具有更好的生物降解性能 (Potts 等, 1984)。

蛋白质较合成聚合物更易发生生物降解的另一个因素是合成聚合物的结晶能力。例如, 聚酰胺具有较短的规整重复单元, 使得该聚合物具有很高的对称性和较强的氢键作用, 进而引起聚合物很高程度的结晶形态, 限制了酶侵袭聚合物链的机会。通常, 随着聚合物相对分子质量的增加, 聚合物的降解速率也降低。因此, 单体和齐聚物具有非常高的降解速率。尽管聚乙烯和聚丙烯能够耐受微生物的攻击, 但细菌仍能降解低相对分子质量的碳氢化合物。在细胞外环境中, 聚合物分子很大, 因此不能够进入细胞内部。然而, 对于具有很高分子质量的天然聚合物而言, 细胞外酶催化反应将聚合物转化为低相对分子质量的化合物, 后者在细胞内部发生降解。

酶在本质上是一种生物催化剂, 它可以通过降低反应过程中的活化能进而提高反应速率。多数的酶是具有复杂三元结构的蛋白质, 它们的活性与其构象结构密切相关。酶的三元结构使蛋白质产生折叠, 并在特定区域的表面形成含有特征一级结构活性点的凹陷, 在酶的活性点处和基质发生作用进而催化化学反应。不同的酶具有不同的作用机理, 一些酶通过自由基机理改变基质, 而有些酶则通过其他化学路线完成。典型的例子包括生物氧化和生物水解。很多酶的最适温度在 40℃ 附近, 最佳 pH 值为 6~8。然而, 也有文献报道了酶在非水溶液介质中的特性, 原因在于酯交换反应在水溶液介质中由于热动力学平衡而受到很大限制。

有些酶可以直接与氧气反应, 因而可以将这类酶直接嵌入基质中, 这些酶包括羟化酶和加氧酶。羟化酶有时也被称为单加氧酶, 可以催化单一的氧原子插入基质中。加氧酶则可以催化氧原子嵌入羰基或羧基基团中。氧化酶可以作为氢接受剂使芳香结构裂解生成羰基基团。在生物体系中也可以发生各种水解反应, 蛋白水解酶可以催化肽键和酯键发生水解反应。

在聚合物的生物降解过程中应用到的主要是细胞外解聚酶和细胞内解聚酶 (Doi, 1990; Gu 等, 2000)。在降解过程中, 通过细胞外酶的作用使聚合物断裂为短链, 这些短链可以通过外层细胞膜的半渗透层, 然后被细菌作为碳和能量原料。当单体成为主要的产品时, 该过程被称为解聚; 当产物为无机化合物 (如二氧化碳、甲烷和水) 时, 该过程被称为矿化。酶催化聚合物的降解过程受到聚合物各种参数如熔点 (Tokiwa 等, 1990a, b)、聚合物结晶度 (Mochizuki 等, 1995) 和规整度 (Kumagai 和 Doi, 1992; Hocking 等, 1995) 等的影响 (Marten 等, 2003)。当降解过程在溶液中发生时, 该过程受到体系的粘度和溶剂表面张力的影响 (Sivalingam 等, 2003a, b)。

在微生物降解过程的各种生物、化学和物理反应中, 亲油性聚合物固体表面的生物催化反应在整个过程中具有非常重要的作用。各种因素如断裂键的化学环境、

聚合物链的刚性、聚合物的相对分子质量、酶的吸附能力和表面活化能力、断裂产物由材料表面的脱除和溶解过程等都将控制材料的降解过程 (Chandra 和 Rustgi, 1998; Huang 等, 1994)。

本章的主要目的是总结各种聚合物降解过程的研究发现, 进而充分了解聚合物的降解机理, 最终为具有特定应用性能和降解性能的工程聚合物的设计提供指导。除了前言和总结, 本章主要包括三个部分。第一部分是关于烯烃类聚合物的介绍, 这类聚合物目前已经实现商业化但却不具有生物降解; 第二部分介绍的是在聚合物主链上含有可水解链接聚合物的降解; 第三部分是关于天然降解聚合物的内容。

15.2 烯烃类聚合物

除特殊情况外, 烯烃类聚合物通常都不易发生水解, 主链上仅含碳碳链接的聚合物通常不易发生酶催化反应。这些聚合物的生物降解需要一个氧化过程, 很多生物降解烯烃类聚合物含有易于发生氧化的功能基团。最近有文献报道可以通过一些方法将功能基团 (如酯键或羰基) 引入聚合物主链中。将羰基基团嵌入聚合物主链中之后, 可以使聚合物很容易通过光化学反应发生断裂。利用乙烯和 2-甲基-1, 3-二氧七环通过高压自由基溶液聚合, 就可以将酯键基团引入聚合物主链之中, 进而使聚合物具有生物降解性能 (Bailey 和 Gapud, 1985)。类似地, 也可以将酯键基团嵌入聚苯乙烯主链之中 (Bailey 等, 1990)。

15.2.1 聚乙烯

高密度和低密度聚乙烯被广泛应用在多种领域中, 包括短期使用的包装材料和长期使用的商业化产品。聚乙烯得以广泛应用主要归因于其优异的性能, 但同时也导致了聚合物在自然环境中的降解速率较低。尽管聚乙烯和聚丙烯是应用最广泛的聚合物材料, 但其酶促降解过程却还没有得到深入研究。

抗氧剂、增塑剂和色素材料等因素都将在很大程度上影响到聚乙烯的生物降解性能。在无助剂存在的情况下, 至今尚未发现可以使聚乙烯发生降解的微生物或细菌 (Karlsson 等, 1988)。关于聚乙烯生物降解的研究主要集中在聚乙烯淀粉混合材料方面 (Albertsson, 1980a, b; Breslin, 1993; Breslin 和 Swanson, 1993; Imam 和 Gould, 1990), 尽管淀粉长期被用做塑料填料, 但具有优良力学性能的淀粉与聚合物组成的可降解复合材料的实现也只是在 Griffin 等 (1976) 的研究之后。然而, 这些复合材料的降解仍存在一些问题, 这是由于聚乙烯的分子量只有在经过很长时间之后才会降低 (Yoon 等, 1996; Albertsson 和 Ranby, 1976)。

研究发现, 细胞外 *Streptomyces species* 培养液可以使淀粉聚乙烯共混材料发生降解, *Phanerochaete chrysosporium* 也可以使低密度聚乙烯和淀粉共混材料在土壤中发生降解。将土壤经菌种培养之后, 可以发现复合材料的屈服伸长率有 50% 的降低, 而在未经培养的土壤环境中, 屈服伸长率只降低了 12% (Orhan 等, 2000)。高分子质

量聚乙烯在有限的氮气环境或碳源条件下可以被木质素降解真菌或锰过氧化酶降解。真菌如 *Mucor rouxii* NRRL 1835 和 *Aspergillus jlavus*, 以及多种 *Streptomyces* 菌株可以使 6% 淀粉含量的聚乙烯发生降解。可以通过检测力学性能（如拉伸强度和屈服伸长率）的变化研究聚合物的降解过程（El-Shafei 等, 1998）。当淀粉含量超过 10% 时, 低密度聚乙烯和大米或土豆淀粉共混体系的生物降解性能得以提高。

光降解和生物降解的结合方法也得到了研究。例如, 将明胶化的三价铁盐加入聚乙烯中可以延长降解诱导期, 同时对生物降解脱除涂膜后的聚合物材料的光降解起到加速作用。很多这类研究结果表明, 聚乙烯的生物降解速率可以通过强效的光活性剂或涂层材料进行控制（Yoon 等, 1996）。聚乙烯-淀粉共混材料中聚乙烯的降解过程还存在一定的问题, 这是由于微生物代谢产物可能会污染材料的表面, 进而将使人们误认为这是由聚乙烯的降解所致, 羰基功能基团的出现也是聚乙烯发生非生物降解的一个证据。然而, 当聚合物经生物降解并发生质量降低之后, 可以观察到双键的含量也有所增加（Albertsson 等, 1994）。当混合材料中含有大量的淀粉（体积分数达到 30%）且这些淀粉发生降解并被除去之后, 样品的强度和规整度也降低, 但是含较多淀粉颗粒的聚乙烯塑料或薄膜的拉伸强度、撕裂强度和冲击强度也有明显的降低。这些结果表明, 只有在较高淀粉含量的情况下, 由于淀粉具有很好的连通性和可接近性, 使得复合材料很容易发生水解和脱除。在淀粉含量较低的情况下, 淀粉组分的生物降解对复合材料的力学性能只会产生非常小的影响（Peanasky 等, 1991; Gohen 和 Wool, 1991）。

Albertsson 等（1980a, b）研究了聚乙烯降解过程中的微生物和氧化作用的影响。Colin 等（1981）研究了聚烯烃和聚酰胺薄膜在土壤掩埋环境中经过三年时间后发生的生物降解过程。根据断裂伸长率的变化, 这些薄膜对降解的敏感性顺序为: 聚酯 = 聚丙烯 < 低密度聚乙烯 = 高密度聚乙烯 < 尼龙 66。在木质素水解条件和有限的葡萄糖或酒石酸胺作用下, 尼龙 66 可以被降解木质素的白色腐朽菌降解（Deguchi 等, 1997）。由白色腐朽菌菌株 IZU-154 悬浮培养液可以分离出尼龙降解酶, 其特征与锰过氧化酶类似。

Albertsson 和 Karlsson 等（1988）以聚乙烯为模型物质研究了聚合物的降解过程, 该降解过程可以分为三个阶段: ① 降解速率恒速阶段; ② 降解速率抛物线下降阶段; ③ 降解速率的最后提升阶段。聚乙烯的生物降解通常可以看做是一个两阶段过程, 即初期的非生物光氧化过程和随后发生的聚合物碳主链的裂解反应。其中, 第二阶段的降解机理仍在研究之中（Gu, 2003）。

15.2.2 聚丙烯

聚丙烯的降解机理涉及可以使聚合物碳主链产生羰基基团的过氧化物的形成（Cacciari 等, 1993; Severini 等, 1988）。文献中对生物降解聚己内酯 PCL 和传统塑料（如聚乙烯 PE 和聚丙烯 PP）的生物降解性能进行了阐述。然而, PCL 与 LDPE 或 PP 的混合物保留了 PCL 较高的生物降解性能, 但混合体系对 PE 或 PP 的降解过程却

没有影响。通常, PCL 与传统塑料的互溶性越高, 混合体系中 PCL 就越难被脂肪酶降解 (Iwamoto 和 Tokiwa, 1994)。

15.2.3 聚乙烯醇和聚醋酸乙烯酯

在烯烃类聚合物中, 聚乙烯醇 (PVA) 最易发生降解。PVA 也可用做杀虫剂和除草剂的聚合物载体材料 (Harris 和 Post, 1975a, b)。利用微生物和酶 (如由 *Pseudomonas* 分离得到的仲醇过氧化酶) 对 PVA 在污水活性淤泥 (Casey 和 Manly, 1976) 中的降解过程进行了研究 (Suzuki, 1979; Morita 和 Watanabe, 1977)。结果表明, 在生物降解的初级阶段, 酶催化使 PVA 上的仲醇基团氧化为酮基团, 随后发生酮基团的水解反应使聚合物链发生裂解。研究还发现, 其他的微生物细菌如 *Acinetiobacter* 和 *Flavobacterium* 也可以有效地使 PVA 发生降解。另一个 PVA 降解方法中, 首先通过 PVA 的可控化学氧化反应生成聚烯醇酮 PEK, 该聚合物要比 PVA 更易发生水解和生物降解 (Fukunaga 等, 1976)。利用颜料作为模型化合物, 研究发现 PEK 与 PCL 的混合物是一种可应用于控释体系的最佳材料 (Huang 等, 1982, 1983)。其中, 水溶性的 PEK 用做赋形剂, 亲油性和不溶于水的 PCL 用做外层屏障, 可以使药物释放过程中保持胶囊尺寸不变。聚乙烯醇可以作为细菌 *Pseudomonas*O-3 的碳和能量来源并被细菌完全降解, 然而 PVA 降解微生物在环境中并不常见, 几乎所有降解菌株都属于 *Pseudomonas* 系列。

与 PVA 相比, 聚醋酸乙烯酯 (PVAC) 的生物降解过程更慢 (Potts 等, 1984; Rosato, 1968)。PVA 由 PVAC 通过水解得到, 因此通过对 PVAC 控制性水解并进行氧化是处理该聚合物非常好的一种办法。文献也阐述了在甲苯溶剂中各种脂肪酶对 PVAC 侧链水解的影响 (Chattopadhyay 等, 2003)。

15.2.4 聚丙烯酸酯

聚丙烯酸烷基酯和聚氰基丙烯酸酯通常都能够耐受生物降解 (Potts 1984), 在烷基酯类聚合物中, 聚二氰基丙烯酸甲酯是最易发生降解的一类聚合物, 随着侧链烷基基团尺寸的增加, 这类聚合物的降解性能也降低。聚丙烯酸二羟乙基被广泛用做生物医用聚合物, 该聚合物具有非常低的水解速率 (Chandra 和 Rustgi, 1998)。

15.2.5 聚醚

主要的聚醚包括聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG) 和聚四亚甲基二醇 (PTMG), 这些聚合物通常被应用于药剂、化妆品、润滑剂、油墨和活性剂方面。聚乙二醇为水溶性的蜡状固体, 被广泛应用于化妆品工业。聚乙二醇还可以与各种亲水性聚合物合成嵌段聚合物, 并被应用于生物医药和生物技术方面, 例如聚乙二醇聚酯嵌段共聚物 (Li 等, 2002; Yuan 等, 2000; Bogdanov 等, 1998)。由于其亲水性、在有机溶剂和水中的高溶解度、无毒性 (Herold 等, 1989)、无免疫原性和抗原性 (Richter 和 Akerblom, 1983), 使得聚乙二醇具有巨大的实用价值。文献中也对有氧

和无氧环境中这些聚合物的降解过程进行了阐述 (Kawai, 1987; Kawai 和 Moriya, 1991; Kawai, 2001; Kawai 和 Yamanaka, 1986; Dwyer 和 Tiedje, 1983; Frings 等, 1992; Schink 和 Stieb, 1983)。

PEG 降解的主要过程为脂肪醚键的断裂。在需氧细菌 *Flavobacterium* sp. 和 *Pseudomonas* sp. 的作用下, PEG 可以发生完全矿化, 但仅一种细菌的作用不能使 PEG 发生降解。在降解过程中, 聚合物首先通过脱氢反应形成乙醛, 再通过脱氢反应生成羧酸衍生物 (Kawai, 1987)。在 PEG 的降解过程中有三种非常有效的酶, 即 PEG 脱氢酶、PEG 乙醛脱氢酶和 PEG 羧酸脱氢酶。尽管这三种酶同时存在于 *Flavobacterium* sp. 中, 但该细菌本身不能使 PEG 发生降解。这些研究结果表明, 尽管 *Pseudomonas* sp. 没有直接涉及 PEG 的降解过程, 但该细菌可以脱除抑制 *Flavobacterium* sp. 活性的毒性代谢产物 (Dwyer 和 Tiedje, 1983)。PEG 也可以在 *Pelobacter venetianus* 的作用下于无氧环境中发生降解 (Schink 和 Stieb, 1983)。

单亚甲基二醇、双亚甲基二醇、三亚甲基二醇和四亚甲基二醇以及聚乙二醇 (PEG) 可以被土壤中的微生物菌株 *Pseudomonas aeruginosa* 降解 (Haines 和 Alexander, 1975)。文献中也阐述了 *Pseudomonas* 脂肪酶在磷酸缓冲溶液中对聚己内酯 (PCL) 和单羟基或双羟基聚乙二醇的酶促降解过程。质量损失数据表明, 将 PEG 嵌段嵌入 PCL 主链中并没有大幅度改变 PCL 的酶促降解过程 (He 等, 2003)。

15.2.6 聚酰胺

尽管在聚酰胺和多肽中都有酰胺键的存在, 但聚酰胺的降解过程却非常慢, 这主要是由于聚酰胺具有很高的结晶度所致。高分子质量的聚酰胺通常不具有生物降解性能, 但低相对分子质量的齐聚物可以在酶或微生物的作用下发生降解 (Negoro 等, 1983; Kimoshita 等, 1975, 1977, 1981)。将取代基团 (如苯基、羟基和甲基) 引入聚合物链中可以大大提高其生物降解性能。含有酰胺和酯键的共聚物通常非常容易发生降解 (Huang 等, 1978; Tikiwa 等, 1979; Katakai 和 Goodman, 1982)。天然聚酰胺主要是线性的聚氨基酸, 该类聚合物是由谷氨酸 (聚 γ -谷氨酸, γ -PGA)、赖氨酸 (聚赖氨酸) 或精氨酸天门冬氨酸 (聚 α 精氨酸天门冬氨酸, 藻青素) 组成。文献中对这些聚合物的降解过程也进行了阐述 (Oppermann 等, 1998)。

与聚合物 PGA 的均相降解不同, 合成聚酰胺烯胺是通过表面刻蚀发生降解的。聚酰胺烯胺很容易发生水解和真菌或酶催化的生物降解 (Huang 等, 1981)。

15.2.7 聚氨酯和聚脲

通常认为, 聚氨酯具有聚酯和聚酰胺的结构特征, 而聚脲则具有与聚二酰胺类似的结构。这些聚合物具有与聚酯和聚酰胺类似的生物降解性能。由脂肪二异氰酸酯制备得到的聚氨酯要比由芳香二异氰酸酯制备得到的聚氨酯具有更快的降解速率 (Huang 等, 1981)。聚酯或聚醚前驱体对聚氨酯的生物降解性能具有很大的影响 (Carby 和 Kaplan, 1968), 聚醚聚氨酯具有耐水解性能而聚酯聚氨酯则很容易发生降

解。很多微生物（如 *Aspergillus niger*、*Aspergillus funeigatus*、*Fusarium solanii* 和 *Cryptococcus lacirentii* 等）和酶（如木瓜蛋白酶、枯草杆菌蛋白酶等）都可以非常有效地使聚氨酯发生降解。蛋白水解酶、木瓜蛋白酶和尿素酶可以使药用聚酯聚氨酯降解（Phua 等，1987），而细菌（如 *Corynebacterium* sp.、*Pseudomonas aeruginosa*）在基质中可以使聚氨酯降解（Howard，2002）。还有一些真菌可以在聚氨酯表面生长，*Curvularia senegalensis* 也可以使聚氨酯降解。

15.2.8 聚酸酐

聚酸酐是一种纤维成丝聚合物，该聚合物很容易发生水解反应（Leong 等，1984），被应用于药物的缓释载体体系中（Langer 等，1986）。增加羧基基团之间脂肪链的强度可以明显提高聚合物的水解稳定性（Albertsson 和 Lundmark，1990）。通常脂肪聚酸酐可以快速降解，而芳香聚酸酐则几乎不具有生物降解性能。

15.3 可水解性聚合物

具有可水解主链的聚合物通常很容易发生生物降解。脂肪聚酯特别是由乳酸和乙醇酸制备得到的聚羟基酸，由于其优异的生物相容性和生物降解性能，使得该类聚合物成为广泛使用的可降解生物材料。高分子质量聚合物中只有脂肪聚酯具有生物降解性能，这是由于在这些聚酯聚合物中有非常容易发生水解的主链结构存在。在过去的 20 年中，脂肪聚酯如聚己内酯（PCL）、聚（R）-3-羟基丁酸酯（R-PHB）和聚乳酸如聚（L-乳酸）（PLLA）由于在人体内和自然环境中具有水解性能而得到了广泛的研究（Doi 和 Fukuda，1994；Scott 和 Gilead，1995；Hollinger，1995；Hartmann，1998；Steinbüchel 和 Doi，2002；Tsuji 和 Ikada，1999）。在这些脂肪聚酯中，R-PHB 和 PLLA 可由再生资源通过多种方法制备得到。

文献中分别阐述了 PCL（Dio 等，1996；Kasuya 等，1998；Tsuji 等，1998）、R-PHB（Doi 等，1996；Kasuya 等，1998；Doi 等，1992）和 PLLA（Doi 等，1996；Gallet 等，2001）在海水（Kasuya 等，1998；Doi 等，1992）、河水（Doi 等，1996；Kasuya 等，1998）、湖水（Kasuya 等，1998）和土壤（Tsuji 等，1998；Torres 等，1996；Gallet 等，2001）中的降解过程。研究结果表明，在天然水介质中 PCL 的降解性能要比 R-PHB 高。分析质量损失速率、拉伸强度和弹性模量的变化可知，脂肪聚酯在海水中的降解性能的顺序为：PCL > R-PHB > PLLA。热重分析、GPC 和 DSC 数据结果表明，PCL 和 R-PHB 薄膜的降解过程主要通过材料表面的刻蚀机理实现。

与由很短或很长尺寸的单体制备的聚酯相比，由中等尺寸的二元酸单体制备得到的聚酯更易被真菌（如 *Aspergillus niger* 和 *Aspergillus flavus*）降解。要使合成聚合物可以被酶催化发生生物降解（Bitritto 等，1979），则该聚合物链就需要进入酶的活性点区域。因此，韧性的脂肪聚酯就很容易降解，而刚性的芳香聚酯通常不具有生物降解性能（Potts 等，1973；Tokiwa 和 Suzuki，1981）。

15.3.1 聚乙醇酸

聚乙醇酸及其与聚乳酸的共聚物常被用做可降解性和可吸收性缝合线 (Fiazza 和 Schmitt, 1971)。在水溶液环境 (如体液) 中, 这些聚合物可以通过主链上酯键的水解发生降解。文献中对聚乳酸和聚乙醇酸的均聚物和共聚物的降解过程进行了详细阐述 (Hakkarainen 等, 1996)。通过对聚乙醇酸降解过程中水扩散速率和水解反应速率的研究, 作者提出了四阶段反应-刻蚀表面降解模型 (Hurrell 等, 2003)。

15.3.2 聚乳酸

聚乳酸 (PLA) 是一种具有优异力学性能的可降解热塑性聚合物。玉米通过发酵可以制备乳酸, 然后再进行聚合。高分子质量 PLA 由环状的交酯通过开环聚合制备得到。由于乳酸单元上含有手性原子, 因而交酯单体有三种非对映异构体形式, 即 L-交酯、D-交酯和内消旋交酯。作为生物医用植入材料, PLA 具有较长的使用时间, 因而文献中主要集中于研究其非生物水解降解过程 (Hakkarainen, 2002)。PLA 的降解过程可以分为两个明显的阶段, 首先是水扩散进入材料内部, 然后发生酯键的水解反应。文献中也阐述了湿度和温度对水解速率的影响 (Hakkarainen, 2002; Ho 等, 1999)。在混合微生物体系中 (Hakkarainen 等, 2000), PLA 在非生物介质中不会发生降解。然而, 通常认为在降解过程中 PLA 首先发生非生物水解, 然后再发生生物断裂 (Hakkarainen, 2002; Agarwal 等, 1998)。此外, 文献中也研究了 PLA 在堆肥环境中的矿化过程 (Lunt 等, 1998; Itavaara 等, 2002)。

还有一些研究课题组探索了 PLA 聚合物的酶促降解过程。研究表明, 特定的酶 (如蛋白酶 K) 可以加速 PLA 的降解过程 (Fukuzaki 等, 1989)。与 D-乳酸单元相比, 酶更倾向于降解 L-乳酸单元, 例如 PLA₀ 就几乎不发生降解 (Reeve 等 1994)。PLA₉₂ 具有最高的降解速率, 这主要是由于晶体的破坏所致 (Cai 等, 1996)。随着结晶度的增加, PLA₉₆ 的降解速率有所降低。该结论还通过对 PLA₅₀ 和 PLA₁₀₀ 降解过程的研究得以证明 (Li 和 McCarthy, 1999)。利用蛋白酶, 在缓冲溶液中对三种异构聚合物的酶促降解过程进行了研究。结果表明, 内消旋 PLA₅₀ 的降解速率要比外消旋 PLA₅₀ 高很多, 而 PLA_{62.5} 的降解速率则居于中间 (Li 等, 2000)。

15.3.3 聚羟基丁酸酯

天然聚合物近年来引起了人们的重视并已用做生物降解聚合物。该类聚合物的结构式是 $(\text{OCRH}-\text{CH}_2\text{CO})_n$, 根据聚合物的组成和侧链基团 $\text{R} = -(\text{CH})_x - \text{CH}_3$ 的变化, 可以是刚性或韧性聚合物。在这些聚合物中, 最重要的是聚羟基丁酸酯 (PHB), 即 $x=0$ 。PHB 具有很高的结晶度且呈现脆性, 因此通常将其和其他聚合物 ($x=3 \sim 5$) 进行共聚。

PHB 具有非常差的力学性能, 因而需要通过共聚或共混以提高其性能。P (3HB) 及其共聚物较通常的合成聚酯具有一定的优势, 主要是由于这些聚合物可

以被微生物体内的各种细胞外解聚酶作用发生微生物降解。文献分别对土壤、活性淤泥和海水中 PHB 及其共聚物的生物降解过程进行了阐述 (Kunioka 等, 1989a; Doi, 1990)。高分子质量 PHB 在河水中可以被完全降解为二氧化碳、水和微生物群 (Kusaka 等, 1999)。3HB 和 9% 4HB 组成的共聚物在土壤中可以发生降解, 但该共聚物在活性淤泥中可以完全降解 (Kunioka 等, 1989b)。文献还研究了 PHB 与 γ -羟基戊酸酯 (PHV) 组成的共聚物的降解过程, 以及 PHB 与聚苯乙烯和聚乙烯共混体系的降解过程; (Bhalakia 等, 1990; Dave 等, 1990)。

聚(R)-3-羟基丁酸酯-co-(R)-3-羟基戊酸酯 P(3HB-co-3HV) 已经实现了商业化生产, 其商品名为 Biopol。由于同二晶特征 (Fischera 等, 2004), 这类共聚物具有与 PHB 类似的力学性能。类似地, 由 3HB 和 3-羟基己酸酯 (3HH) 合成的共聚物具有很高的断裂伸长率 (Doi 等, 1995), 却具有较低的拉伸强度。通过冷拉或共聚可以提高该类聚合物的拉伸强度 (Fischera 等, 2004), 同时文献中对其降解过程也进行了阐述 (Cao 等, 1999)。

微生物聚酯的水解降解过程可分为两个阶段, 伴随着相对分子质量降低的链的无规断裂, 以及随后第二阶段中的质量损失 (Doi 等, 1989)。其降解机理可能涉及外向和内向断裂法 (Hocking 等, 1996), 但主要以外向断裂法为主 (Iwata 等, 1997a)。由 *Ralstonia pickettii* T1 得到的细胞外 PHB 解聚酶可以使高分子质量的聚酯降解为水溶性的单体或齐聚物 (Zhang 等, 1992), 文献对其降解过程进行了深入分析并提出了相关动力学模型 (Iwata 等, 1997b; Kasuya 等, 1995)。与其他聚酯聚合物类似, 水解反应主要发生在聚合物的无定形区域。因此, 随着结晶度的增加, 聚合物的降解速率也有所降低 (Kumagai 等, 1992; Cao 等, 1999)。

15.3.4 聚己内酯

目前, 商业化生物降解塑料中最重要的脂肪聚酯是聚己内酯 (PCL)。PCL 的生物降解性能也得到了深入研究 (Potts, 1984; Fields 等, 1974), 该聚合物常被用于药物的控制释放体系 (Pitt 等, 1979, 1980)。文献中对 PCL 的真菌降解过程也进行了阐述 (Tokiwa 和 Suzuki, 1977)。SEM/XRD 研究结果表明, PCL 薄膜在真菌的作用下首先在无定形区域和部分晶区发生降解, 然后在结晶区发生降解。PCL 的降解速率受到晶体的尺寸、形状和数目等因素的影响 (Benedict 等, 1983a)。

PCL 是一种可以在多种生物环境中 (包括河水、湖水、污泥、农场土壤、稻田土壤、小河沉积物、道路沉积物、池塘沉积物和堆肥环境中) 发生降解的脂肪聚酯 (Benekiet 等, 1983a; Nishida 和 Tokiwa, 1994; Pettigrew 等, 1995; Albertsson 等, 1998)。相对分子质量和结晶度对 PCL 的结晶能力具有很大的影响 (Benidict 等, 1983), 在需氧淤泥中温度对 PCL 的降解也将起到重要的作用 (Albertsson 等, 1998)。与 PHB 的降解过程不同, PCL 生物降解过程中聚合物的摩尔质量降低, 且在聚合物的相对分子质量分布中出现了低相对分子质量的峰值 (Tilstra 和 Johnsonb-

ough, 1993; Benedict 等, 1983b)。通过对 PCL 的生物、非生物降解过程的研究发现, 经过生物环境中的降解, 在聚合物的表面出现了平行槽 (Albertsson 等, 1998)。文献中还对 PCL 在各种溶剂及酶环境中的降解过程进行了阐述 (Sivalingam 等, 2003b), 结果表明酶和溶剂的粘度对聚合物的降解速率具有重要的影响。在 PCL 混合片材中, PCL 的生物降解性能大大降低, 这是由于 PCL 的堆积结构使聚合物链不易被酶消化 (Hirotsu 等, 2000)。

15.3.5 芳香-脂肪聚酯

芳香聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 具有优异的应用性能, 并得到了广泛的商业化应用, 但该类聚合物材料不具有生物降解性能。然而, 尽管脂肪聚酯 PLC 具有优异的生物降解性能, 但其较差的力学性能和较低的熔融温度很大程度上限制了其商业化应用。纯的芳香聚酯 (如 PET 和 PBT) 对任何水解降解都非常不敏感。通过加速降解实验研究聚合物的水解速率 (Edge 等, 1991; Allen 等, 1994), 结果发现 PET 的寿命可以达到 16~48 年之久。截至目前, 还没有发现任何可以降解纯聚酯 (如 PET、PBT 和聚萘二甲酸乙二酯) 的微生物或酶 (Levefre 等, 1999)。然而, 微生物可以使由对苯二甲酸、邻苯二甲酸和间苯二甲酸和聚乙二醇缩聚得到的聚酯发生降解 (Kawai, 1996)。

研究者们尝试将脂肪成分引入芳香聚酯链中以增强芳香聚酯的水解能力 (Kint 和 Munoz-Guerra, 1999)。脂肪芳香共聚酯具备了芳香聚酯 (如 PET 和 PBT) 的应用性能以及脂肪聚酯的生物降解性能 (Tokiwa 和 Suzuki, 1977, 1981)。早期的研究结果表明, 这些聚合物能够大幅度地发生降解, 最终只剩下少量的芳香聚酯。然而后来 Witt 等 (1994, 1995) 的研究表明, 微生物可以侵袭 50mol% 对苯二甲酸含量的嵌段共聚酯聚十烷酸丙二酯-b-聚对苯二甲酸丙二酯和由 PET、聚对苯二甲酸丙二酯 (PPT) 和 PBT 与己二酸或癸二酸制备得到的共聚酯。在这些研究中发现, 聚合物的相对分子质量明显降低, 且聚合物也发生了很大程度的水解反应。最近的研究集中在了由 PBT 和己二酸脂肪成分所组成的共聚酯在堆肥环境中的降解过程 (Witt 等, 1997), 以及 PET 与己内酯 (Jun 等, 1994a,b)、己二酸和癸二酸与乙二醇 (Nagata 等, 1997) 在磷酸缓冲溶液中的脂肪酶促降解过程。

15.4 天然生物降解聚合物

15.4.1 多糖

作为应用材料, 常用的多糖聚合物主要是淀粉和纤维素, 但最近的研究越来越多地倾向于由细菌或真菌合成的复杂结构的碳水化合物。淀粉和纤维素是由成百到上千的 D-吡喃葡萄糖内醚糖重复单元组成。然而, 在淀粉和纤维素中吡喃葡萄糖环分

别以 α -链接和 β -链接形式存在。正是由于这些差别,在这两种多糖聚合物的生物降解过程中催化醛基水解的酶也完全不同,且不能相互替换。聚合物如纤维素、壳质和 PHB 可由生物合成,且在多种自然环境中可由非自养的微生物快速完全生物降解 (Berenger 等, 1985; Byrom, 1991; Chahal 等, 1992; Frazer, 1994; Gamerith 等, 1992; MacDonald 等, 1985; Yoshizako 等, 1992)。

木质纤维素是生物群的主要成分,占光合物质的一半组成。木质纤维素由三种聚合物成分组成,即纤维素、半纤维和木质素,这些聚合物通过非共价键作用力和共价键连接紧密地交织连接在一起。纤维素和半纤维素是由不同的糖得到的大分子,而木质素是由苯基丙醇前躯体合成的芳香聚合物。真菌可以使这三种聚合物发生降解。由于基质往往不能够溶解,使得微生物和真菌降解必须在细胞外或者细胞的外层进行。

15.4.2 纤维素

纤维素成分占木材干重的 45%,这种线形聚合物是由 D-葡萄糖单元通过 1, 4-内醚糖键形成的纤维二糖分子。纤维素可以形成结晶区和无定型区,而后的无定型区使得纤维素很容易发生酶促降解 (Beguin 和 Aubert, 1994)。微生物可以降解纤维素并生成一系列具有不同特征的酶,纤维素酶通过水解 1, 4-内醚糖连接使纤维素降解。通常认为,纤维素酶可以分为内切葡多糖酶和纤维二糖水解酶两大类。内切葡多糖酶 EGs 可以水解纤维素无定型区内的内键并释放出新的端基,纤维二糖水解酶 CBHs 则在已经存在的或内切葡多糖酶产生的端基上发生作用。上述两种酶都可以使无定型纤维素发生降解,特殊的是, CBHs 也可以使结晶纤维素有效地发生降解。EGs 可以协同 CBHs 使高分子质量的纤维素分子溶解,这两种酶还可以发生蛋白糖基化并在酸性环境中具有最佳的活性。P. chrysosporium 中有很多种葡萄糖内醚糖酶,但在 T. reesi 中只对一种同工酶进行了描述。

通过微生物催化脱脂反应和纤维素及有机酸的降解反应,纤维素酯可以参与到碳循环中。醋酸纤维素主要涉及到大体积的应用,如纤维、薄膜以及热塑性塑料。文献中对纤维素酯的生物降解过程也进行了深入分析 (Reese, 1957; Cantor 和 Mechals, 1969; Gu 等, 1992; Buchanan 等, 1993a, b)。结果表明,由于微生物可以侵袭纤维素聚合物上的未取代残基,因而 DS 小于 1 的纤维素酯也可以发生降解。

15.4.3 甲壳质

甲壳质是存在于螃蟹、龙虾、小虾和昆虫壳上的一种大分子,甲壳质可以被甲壳质酶降解 (Muzzarelli, 1986)。甲壳质广泛应用于人造皮肤、可吸收性手术缝合线 (Chandy 和 Sharma, 1990; Tashibana 等, 1988)、化妆品、伤口处理 (Muzzarelli, 1990) 和药物载体 (Tokura 等, 1990) 等。很多酶促降解过程都只能使甲壳质部分转化为单体 (Pichyangkura 等, 2002),其中得到广泛研究的酶为 *Serratia marcescens* (Watanabe

等, 1997)。然而, 这些酶都不能将甲壳质转化为 N-乙酰基-D-葡萄糖胺, 而是转化为单体和齐聚物 (Aloise 等, 1996)。文献中对由 *Trichoderma* 真菌中得到的甲壳质水解酶也进行了深入分析 (Lorito, 1998), 该酶可以完全将甲壳质降解为 N-乙酰基-D-葡萄糖胺。最近, 文献中对于利用 *Serratia*/*Trichoderma* 和 *Streptomyces*/*Trichoderma* 混合物对三种甲壳质的酶促降解过程也进行了阐述 (Giuliano 等, 2003)。

15.4.4 淀粉

淀粉是一种由支链和直链聚合物组合而成的聚合物, 可以分为直链淀粉和支链淀粉, 淀粉中还含有少量的碳水化合物, 如葡萄糖。直链淀粉为结晶结构, 直链淀粉在沸水中的溶解度可以达到 20% 的质量分数; 而支链淀粉在沸水中不能溶解。在食品应用领域中, 上述两种结构的淀粉在酶的作用下都可以在缩醛链接处发生水解。作为微生物降解塑料, 淀粉可以以其原始的粒子结构使用, 或者与合适的聚合物进行分子水平的共混。无论以何种形式使用, 混合体系中的淀粉都很容易被淀粉酶和葡萄糖内醚糖酶所降解。在淀粉分子中有两种主要的官能基团, 羟基很容易发生取代反应, 而 C-O-C 链接很容易发生断裂。葡萄糖单元上的羟基基团具有亲核特性, 通过对羟基基团的修饰, 可以得到各种性能的聚合物。其中一个例子就是利用羟基和硅烷的反应以增强淀粉在聚乙烯中的分散度 (Huang 等, 1990)。通过羟基基团进行交联和链接反应, 可以制备得到网状结构的聚合物, 进而提高材料的粘度, 降低吸水性能并提高材料的耐热性和剪切强度。

将淀粉作为填料加入各种树脂材料中, 所制备的薄膜对水不具有透过性而对水蒸气却具有透过性。文献报道, 生物降解淀粉也可以作为 LDPE (Griffin, 1973; Griffin 和 Turner, 1978) 和可处理聚氯乙烯 (Westhoff 等, 1974) 的填料。也有大量的文献对淀粉/PLA 复合材料的力学性能进行了报道 (Kim 等, 1998; Willett, 1998)。然而, 最近的一篇文献证明由于这类复合材料中各成分粘合作用的增强, 使得其力学性能和热性能也相应增强, 同时使得材料的注塑成型工艺可以在较低的压力下进行 (Garlotta 等, 2003)。

15.4.5 半纤维素

半纤维素是一种复杂的碳水聚合物, 约占木材总干重的 25% ~ 30%。与纤维素相比, 半纤维素是低相对分子质量的多糖聚合物。半纤维素可以生物降解成为单糖和乙酸, 通常根据半纤维素不同的作用基质对其进行分类。木多糖是半纤维素中最主要的一种碳水化合物, 在各种水解酶的共同作用下木多糖可以完全降解。需要注意的是, 外切 1, 4-木多糖酶和木多糖 1, 4-木内醚糖酶是两种完全不同的酶, 前者可以使木多糖裂解为齐聚物多糖, 后者可以使木多糖的齐聚物糖转化为木糖 (Jefries, 1994)。此外, 半纤维素的生物降解过程还需要辅酶 (如木多糖酯酶、阿魏酸和香豆酸酯酶、阿拉伯内醚糖酶和 4-O-甲基-葡萄糖醛酸酶) 的协同作用才能使木多糖有效地发生水解 (Kirk 和 Cullen, 1998)。

15.4.6 木质素

与纤维素类似,木质素也是自然界中最丰富的一种聚合物。木质素主要存在于细胞壁中,用于支撑细胞结构,具有不透过性、耐微生物和抗氧化特性。在结构上,木质素是一种无定形的非均相聚合物,具有水不溶性和光学惰性,其结构中的苯丙烷单元可以通过各种类型的链接连在一起。木质素复杂的结构、高分子质量和不溶解性使其很难发生降解。在细胞外氧化非特定酶的作用下,木质素可以释放出高度不稳定的产物,这些产物可以进一步发生各种氧化反应,最终催化初始阶段木质素的解聚反应。白色腐朽菌是一种可以使木质素发生有效降解的微生物,其中 *Phanerochaete chrysosporium* 是应用最为广泛的一种。在最近的文献中,Cullen 等(1997)总结了白色腐朽菌催化的木质素降解过程和木质素降解真菌的分子基因进展。

催化木质素水解的两种主要的白色腐朽菌酶是过氧化酶和虫漆酶。其中,木质素过氧化酶(LiPs)和锰过氧化酶(MnPs)是得到深入研究的两种过氧化酶,LiPs可以由各种白色腐朽菌中分离得到。截至目前,LiPs被证明是最为高效的过氧化酶,可以氧化苯酚和非苯酚化合物、胺、芳香醚和具有适当电势能的多元酸化合物(Kirk和Cullen,1998)。文献中对由 *Streptomyces* 基因中分离得到放射菌催化的木质素降解过程和木质素降解酶也进行了深入分析(Berrocal等,1997)。通常认为木质素的降解过程是一个需氧过程,但一些研究者也认为在部分降解的情况下,厌氧微生物在瘤胃中也可以使木质化植物细胞的分数发生改变(Akin,1980)。

15.4.7 多肽

多个氨基酸单元通过肽键连接起来的聚合物就是多肽,纤维蛋白如羊毛、丝和胶原通常都是以其原始状态直接应用的。凝胶是一类水溶性的生物降解聚合物,并被广泛应用于药学和生物医药领域,如用做药物包裹(Tabata等,1993;Tabata和Ikaka,1993)和生物降解水凝胶(Ziegler,1991;Shinde等,1992)的制备等。凝胶是一种动物蛋白,由19个氨基酸单元通过肽键连接而成,在各种蛋白水解酶的作用下可以发生水解,生成其组成单元——氨基酸和多肽(Eastoe和Leach,1977)。Kumar等(1981)合成了三种不同接枝率的凝胶-g-聚丙烯酸乙酯的共聚物,并在合成的混合接种体 *Bacillus subtilis*、*Pseudomonas aeruginosa* 和 *Serratia marcescens* 研究了这些聚合物在合成介质中的微生物耐受能力。结果发现,经过6周的培育,根据接枝率大小的变化,聚合物的质量损失率在5%~10%之间变化。

15.5 总结

目前,世界范围内生物降解聚合物的消耗量已经由1996年的1400万t增加了8倍。生物降解聚合物的发展要考虑的是干净的化学工艺,并避免对生态系统产生干

扰。尽管一些生物降解聚合物可以被用做长期材料,但由这些材料开发的短期应用产品也需要不断提高产量。生物降解聚合物也只有在环境中确实发生了生物降解才能体现其优势。

目前,很多工艺只适合于水溶性生物降解聚合物的抛弃处理,而不适合于非水溶性聚合物。正如前面所述,已经有多种方法可以将生物降解聚合物转化为有价值的堆肥、化学中间产物以及通过需氧和厌氧过程转化得到的能量。然而,对于酶促降解机理的了解还不够深入。要设计新型的、高性能改善的聚合物材料,并在各种环境中评估聚合物的降解行为,就需要通过一些研究阐释生物降解聚合物的降解机理,或者开发一些可以生产微生物的基因工程并将生物原料转化为生物降解聚合物。要使生物降解聚合物在生态环境中替换合成聚合物并得到广泛应用,仍需要大量研究工作和不断的努力。

15.6 参考文献

- [1] Agarwal M; Koelling K W and Chalmers J J (1998). *Biotechnol Prog*, 14, 517.
- [2] Akin D E (1980). *Appl Environ Microbiol*, 40, 809.
- [3] Albertsson A C (1980a). *European Polymer Journal*, 16, 623.
- [4] Albertsson A C (1980b). *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1655.
- [5] Albertsson A C and Karlsson S (1988). *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1289.
- [6] Albertsson A C and Lundmark S (1990). *J. Macromol. Sci. Chem.*, A27, 397.
- [7] Albertsson A C and Ranby B (1976). In Sharpley J M and Kaplan A M (eds), *Proc. 3rd Int. Biodegradation Symp.*, Applied Science Publishers, London, 743.
- [8] Albertsson A C; Barenstedt C and Karlsson S (1994). *Acta Polymers*, 45, 97.
- [9] Albertsson A C; Renstad R; Erlandsson B; Eldsäter C and Karlsson S J (1998). *J. Appl Polym Sci.*, 70, 61.
- [10] Alexander M (1977). *Introduction to Soil Microbiology* (2nd edn), Wiley, New York.
- [11] Allen N S; Edge M; Mohammadian M and Jones K (1994). *Polym. Degrad. Stab.*, 43, 229.
- [12] Aloise P A; Lumme M and Haynes C A (1996). In: Muzzarelli R A A (ed.), *Chitin Enzymology*, vol. 2, Atec Edizioni, Grottammare (Italy).
- [13] Atlas R M and Bartha R (1997). *Microbial Ecology: Fundamentals and Applications* (4th edn), Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, CA.
- [14] Bailey W J and Gapud B (1985). *Polym. Stab. Deg.*, 280, 423.
- [15] Bailey W J; Kuruganti V K and Angle J S (1990). *Macromolecules*, 23, 149.
- [16] Béguin P and Aubert J P (1994). *FEMS Microbiol Rev.*, 13, 25.
- [17] Benedict C V; Cook C V; Jarrett P; Cameron J A; Huang S J and Bell P (1983a). *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 327.
- [18] Benedict C V; Cameron J A and Huang S J (1983b). *J. Appl Polym Sci.*, 28, 335.
- [19] Béranger J F; Frixon C; Bigliardi J and Creuzet N (1985). *Canadian Journal of Microbiology*, 31, 635.
- [20] Berrocal M; Rodríguez J; Ball A S; Pérez-Leblic M I and Arias M E (1997). *Appl Microbiol Biotechnol.*, 48, 379.
- [21] Bhalakia S N; Patel T; Gross R A and McCarthy S P (1990). *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 31, 441.
- [22] Bitritto M M; Bell J P; Brenchle G M; Huang S J and Knox J R (1979). *J. Appl. Polym.*

- Sci. Appl. Polym. Symp.* 35, 405.
- [23] Bogdanov B; Vidts A; Van Den Bulke A; Verbeeck R and Schacht E (1998). *Polymer* 39, 1631.
- [24] Breslin V T (1993). *J. Environmental Polym. Degrad.*, 1, 127.
- [25] Breslin V T and Swanson R L (1993). *Journal of Air Waste Management Association*, 43, 325.
- [26] Buchanan C M; Gardner R M; Komarek R J; Gedon S C and White A W (1993a), in *Fundamentals of Biodegradable Polymers and Materials*. Technomic, Lancaster, PA.
- [27] Buchanan C M; Gardner R M and Komarek R J (1993b). *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 709.
- [28] Byrom D (1991). Miscellaneous biomaterials. In: Byrom D (ed.), *Biomaterials: Novel Materials from Biological Sources*, Macmillan, New York, 335.
- [29] Cacciari I; Quatrini P; Zirletta G; Mincione E; Vinciguerra V; Lupattelli P and Sermanni G G (1993). *Applied Environmental Microbiology*, 59, 3695.
- [30] Cai H; Dave V; Gross R A and McCarthy S P (1996). *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 34, 2701.
- [31] Cantor P A and Mechals B J (1969). *J. Polym. Sci. Part C* 28, 225.
- [32] Cao A; Arai Y; Yoshie N; Kasuya K; Doi Y and Inoue Y (1999). *Polymer* 40, 6821.
- [33] Carby R T and Kaplan A M (1968). *Appl. Microbiol.*, 16, 900.
- [34] Casey J P and Manly D C (eds), (1976). *Proc. 3rd Int. Biodegradation Symp.* Applied Science Publishers, New York, 819.
- [35] Chahal P S; Chahal D S and André G (1992). *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 74, 126.
- [36] Chandra R and Rustgi R (1998). *Biodegradable Polymers Progress in Polymer Science* Volume 23, p. 1273.
- [37] Chandy T and Sharma C P (1990). *Biomat. Art. Cells Art. Org.* 18, 1.
- [38] Chattopadhyay S; Sivalingam G and Madras G (2003). *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 477.
- [39] Colin G; Cooney J D; Carlsson D J and Wiles D M (1981). *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 509.
- [40] Cullen D (1997). *J Biotechnol* 53, 273.
- [41] Dave P B; Ashar N J; Gross R A and McCarthy S P (1990). *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 31, 442.
- [42] Deguchi T; Kakezawa M and Nishida T (1997). *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 329.
- [43] Doi Y (1990). *Microbial Polyesters*, VCH Publishers, New York.
- [44] Doi Y and Fukuda K eds, (1994). *Biodegradable plastics and polymers* (Studies in Polymer Science 12), Elsevier, Amsterdam.
- [45] Doi Y; Kanesawa Y; Kawaguchi Y and Knuiooka M (1989). *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 227.
- [46] Doi Y; Kanesawa Y; Tanahashi N and Kumagai Y (1992). *Polym. Degrad. Stab.* 36, 173.
- [47] Doi Y; Kitamura S and Abe H (1995). *Macromolecules*, 28, 4822.
- [48] Doi Y; Kasuya K; Abe H; Koyama N; Ishiwatari S; Takagi K and Yoshida Y (1996). *Polym. Degrad. Stab.* 51, 281.
- [49] Dwyer D and Tiedje J M (1983). *Appl. and Environ. Microbiology* 46, 185.
- [50] Eastoe J E and Leach A A (1977). In: Ward A and Courts A (eds), *The Science and Technology of Gelatin*, Academic, New York, 73.
- [51] Edge M; Hayes M; Mohammadian M; Allen N S; Jewitt K; Brems K and Jones K (1991). *Polym. Degrad. Stab.* 32, 131.
- [52] El-Shafei H A; El-Nasser N H; Kansoh A L and Ali A M (1998). *Polym. Degrad. Stab.* 62, 361.
- [53] Fiazza E J and Schmitt E E (1971). *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 1, 43.
- [54] Fields R D; Rodriquez F and Finn R K (1974). *J. Appl. Polym. Sci.* 18, 3571.

- [55] Fischer J J; Aoyagia Y; Enoki M; Doi Y and Iwata T (2004). *Polym. Degrad. Stab.* 83, 453.
- [56] Frazer A C (1994). In: Drake H L (ed.), *Acetogenesis*, Chapman & Hall, New York, 445.
- [57] Frings J; Schramm E and Schink B (1992). *Appl. and Environ. Microbiology* 58, 2164.
- [58] Fukunaga F; Nesta K; Tuchibana K; Akemara T T and Sumina S (1976) *Jpn. kokai*, 76,25,786.
- [59] Fukuzaki H; Yoshida M; Asano M and Kumakura M (1989). *Eur. Polym. J.* 25, 1019.
- [60] Gallet G; Lempiäinen R and Karlsson S (2001). *Polym. Degrad. Stab.* 71, 147.
- [61] Gamerith G; Groicher R; Zeilinger S; Herzog P and Kubicek C P (1992). *Appl. and Environ. Microbiology*, 38, 315.
- [62] Garlotta D; Doane W; Shogren R; Lawton J and Willett J L (2003). *J Appl Polym Sci.*
- [63] Giuliano B; Donzelli G; Ostroff G and Harmana G E (2003). *Carbohydrate Research*, 338, 1823.
- [64] Gohen S M and Wool R P (1991). *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2691.
- [65] Gordon B; Sharma P P and Hansen S (1990). *ACS Polym. Prepr.* 31, 507.
- [66] Griffin G J L (1973). *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat*, 33, 88.
- [67] Griffin G J L (1976). *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 57, 281.
- [68] Griffin G J L and Turner R D (1978). International Biodeterioration Conference, Berlin.
- [69] Gu J-D (2003). *International Biodet. Biodeg.*, 52, 69–91.
- [70] Gu J-D; McCarthy S P; Smith G P; Eberiel D and Gross R A (1992). *Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* 67, 230.
- [71] Gu J-D; Ford D; Mitton B and Mitchell R (2000). In: Revie W (ed.), *The Uhlig Corrosion Handbook* (2nd edn), Wiley, New York, 439.
- [72] Haines J R and Alexander M (1975). *Appl. Microbiol.* 29, 621.
- [73] Hakkarainen M (2002). *Adv. Polym. Sci.* 157, 113.
- [74] Hakkarainen M; Karlsson S and Albertsson A-C (2000). *Polymer*, 41, 2331.
- [75] Hakkarainen S; Albertsson A-C and Karlsson S (1996). *Polym. Degrad. Stab.*, 52, 283.
- [76] Harris F W and Post L K (1975a). *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 13, 225.
- [77] Harris F W and Post L K (1975b). *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 16, 622.
- [78] Hartmann M H (1998). In: Kaplan D L (ed.), *Biopolymers from renewable resources*. Berlin, Germany: Springer, 367.
- [79] Haung S J; Macri C; Roby M; Benedict C and Cameron J A (1981). *ACS Symp. Ser.* 172, 471.
- [80] He F; Lia S; Verta M and Zhuob R (2003). *Polymer*, 44, 5145.
- [81] Herold D A; Keil K and Bruns D E (1989). *Biochem Pharmacol* 38, 73.
- [82] Hirotsu T; Ketelaars A A J and Nakayama K (2000). *Polym. Degrad. Stab.*, 3, 193.
- [83] Ho K G; Pometto A L and Hinz N (1999). *J Environ Polym Degrad* 7, 83.
- [84] Hocking P J; Timmins M R; Scherer T M; Fuller R C; Lenz R W and Marchessault R H (1995). *J Macromol Sci, Pure Appl Chem.* A32, 889.
- [85] Hocking P J; Marchessault R H; Timmins M R; Lenz R W and Fuller R C (1996). *Macromolecules* 29, 2472.
- [86] Hollinger J O ed. (1995). *Biomedical applications of synthetic biodegradable polymers*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [87] Howard G T (2002). *Int. Biodeterioration Biodegradation.* 49, 213.
- [88] Huang J C; Shetty A S and Wang M S (1990). *Adv. Polym. Technol.* 10, 23.
- [89] Huang S J; Bitritto M; Leong K W; Paulisko J; Roby M and Knox J R (1978). *Adv. Chem. Ser.* 169, 205.
- [90] Huang S J; Pavlikso J A; Benicewicz B and Wringer E (1981). *Polym. Repr. Am. Chem.*

- Sco. Div. Polym. Chem.*, 22, 56.
- [91] Huang S J; Quinga E and Wang I F (1982). *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* 46, 345.
- [92] Huang S J; Wang I F and Quinga E (1983). In *Modification of Polymers*, eds Carraher C F and Moore J A. Plenum, New York, p. 75.
- [93] Huang S J; Ho L-H; Huang M T; Koenig M F and Cameron J A (1994). *Stud. Polym Sci.* 12, 3.
- [94] Hurrell S; Milroy G E and Cameron R E (2003). *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14, 452.
- [95] Imam S H and Gould J M (1990). *Appl. and Environ. Microbiology* 56, 872.
- [96] Itavaara M; Karjomaa S and Selin J (2002). *Chemosphere* 46, 879.
- [97] Iwamoto A and Tokiwa Y (1994). *Polym. Degrad. Stab.*, 45, 205.
- [98] Iwata T; Doi Y; Kasuya K I and Inoue Y (1997a). *Macromolecules* 30, 833.
- [99] Iwata T; Doi Y; Tanaka T; Akehata T; Shiromo M and Teramachi S (1997b). *Macromolecules* 30, 5290.
- [100] Jeffries T W (1994). In Ratledge C (ed.) *Biochemistry of microbial degradation*. Kluwer, Dordrecht, 233.
- [101] Jun H S; Kim B O; Kim Y C; Chang N H and Woo S I (1994). *Stud. Polym. Sci.* 12, 498.
- [102] Karlsson S; Ljungquist O and Albertsson A-C (1988). *Polym. Degrad. Stab.* 21, 237.
- [103] Kasuya K-I; Inoue Y; Yamada K and Doi Y (1995). *Polym. Degrad. Stab.* 48, 167.
- [104] Kasuya K; Takagi K; Ishiwatari S; Yoshida Y and Doi Y (1998). *Polym. Degrad. Stab.* 59, 327.
- [105] Katakai R and Goodman M (1982). *Macromolecules* 15, 25.
- [106] Kawai F (1987). *CRC Critical Reviews in Biotechnology* 6, 273.
- [107] Kawai F (1996). *J. Environ. Polym. Degrad.* 41, 21.
- [108] Kawai F (2001). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58, 30.
- [109] Kawai F (2002). *Appl. Microbiology and Biotech.* 58, 30.
- [110] Kawai F and Moriya F (1991). *Journal of Fermentation and Bioengg.* 71, 1.
- [111] Kawai F and Yamanaka H (1986). *Archives of Microbiology* 146, 125.
- [112] Kim S H; Chin I; Yoon J and Jung J (1998). *Korea Polym J.* 6, 422.
- [113] Kinoshita S; Kageyama S; Iba K; Yamada Y and Okada H (1975). *Agric. Biol. Chem.* 39, 1219.
- [114] Kinoshita S; Negora S; Muramatsu M; Bisaria V S; Sawada S and Okada H (1977). *Eur. J. Biochem.* 80, 489.
- [115] Kinoshita S; Terada T; Taniguchi L T; Takene Y; Musuda S; Matsunaga N and Okada H (1981). *Eur. J. Biochem.* 116, 547.
- [116] Kint D and Munoz-Guerra S (1999). *Polym. Int.* 48, 346.
- [117] Kirk K and Cullen D (1998). In: Young R A and Akhtar M (eds) *Environmentally friendly technologies for pulp and paper industry*. Wiley, New York, 273.
- [118] Kumagai Y and Doi Y (1992). *Makromol Chem. Rapid Commun.* 13, 179.
- [119] Kumagai Y; Kanesawa Y and Doi Y (1992). *Makromol Chem.* 193, 53.
- [120] Kumar G S; Kaplagam V and Nandi U S (1981). *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3633.
- [121] Kunioka M; Tamaki A and Doi Y (1989a). *Macromolecules* 22, 694.
- [122] Kunioka M; Kawaguchi Y and Doi Y (1989b). *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30, 569.
- [123] Kusaka S; Iwata T and Doi Y (1999). *Int. J. Biol. Macromol.* 25, 87.
- [124] Langer K W; Amore P D; Marletta M and Langer R (1986). *J. Biomed. Mater. Res.* 20, 51.
- [125] Leong K W; Brott B C and Langer R (1984). *J. Biomed. Mater. Res.* 19, 941.
- [126] Levefre C; Mathieu C; Tidjani A; Dupret A; VanderWauven C; DeWinter W and David C (1999). *Polym. Degrad. Stab.* 64, 9.
- [127] Li S and McCarthy S P (1999). *Macromolecules* 32, 4454.

- [128] Li S; Tenon M; Garreau H; Braud C and Vert M (2000). *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 85.
- [129] Li S M; Garreau H; Pauvert B; McGrath J; Toniolo A and Vert M (2002). *Biomacromolecules*, 3, 525.
- [130] Lorito M (1998). In: Harman G E and Kubicek C P (eds), *Trichoderma and Gliocladium* 2, Taylor and Francis, London.
- [131] Lunt J (1998). *Polym. Degrad. Stab.*, 59, 145.
- [132] MacDonald M J; Hartley D L and Speedie M K (1985). *Canadian Journal of Microbiology* 31, 145.
- [133] Marten E; Müller R-J and Deckwer W-D (2003). *Polym. Degrad. Stab.*, 80, 485.
- [134] Mochizuki M; Hirano M; Kanmuri Y; Kudo K and Tokiwa Y (1995). *J Appl Polym Sci.* 55, 289.
- [135] Morita M and Watanabe Y (1977). *Agric. Biol. Chem.* 41, 1535.
- [136] Muzzarelli R A A (1986). *Chitin in Nature and Technology*. Plenum Press, New York.
- [137] Muzzarelli R A A (1990). *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 31, 626.
- [138] Nagata M; Kitotsukuri T; Minami S; Tsutsumi N and Sakai W (1997). *Eur. Polym. J.* 10, 1701.
- [139] Narayan R (1993). In: Hoitink H A J and Keener H M (eds), *Science and Engineering of Composting*, Renaissance Publishers, Washington, OH, 339.
- [140] Negoro S; Taniguchi T; Kanaoka M; Kimura H and Okada H (1983). *J. Bacteriol.* 155, 22.
- [141] Nishida H and Tokiwa Y (1994). *Chem Lett*, 43, 1293.
- [142] Oppermann F B; Pickartz S and Steinbüchela A (1998). *Polym Degrad Stab*, 59, 337.
- [143] Orhan Y and Buyukgungor H (2000). *Int. Biodeterioration Biodegradation.* 45, 49.
- [144] Peanasky J S; Long J M and Wool R P (1991). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 29, 565.
- [145] Pettigrew C A; Reece G A; Smith M C and King L W (1995). *J Macromol Sci: Pure Appl Chem* A32, 811.
- [146] Phua S K; Castillo E; Anderson J M and Hiltner A (1987). *J Biomedical Materials Res.* 21, 231.
- [147] Pichyangkura R; Kudan S; Kuttiyawong K; Sukwattanasinitt M and Aiba S (2002). *Carbohydr. Res.* 337, 557.
- [148] Pitt C G; Gratzl M M; Jeffcoat A R; Zweidinger R and Schindler A (1979). *Pharm. Sci.* 68, 1534.
- [149] Pitt C G; Marks T A and Schindler A (1980). In: Baker R (ed.), *Controlled Release of Bioactive Materials*, Academic Press, New York, 9.
- [150] Potts J E (1984). In Grayson M (ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Suppl. Vol., Wiley-Interscience, New York, 626.
- [151] Potts J E; Cleudinng R A; Ackart W B and Niegich W D (1973). *Polymer and Ecological Problems*. Plenum Press, New York, 61.
- [152] Reese E T (1957). *Ind. Eng. Chem.* 49, 89.
- [153] Reeve M S; McCarthy S P; Downey M J and Gross R A (1994). *Macromolecules* 27,825.
- [154] Richter A W and Akerblom E (1983). *Int Arch Allergy Appl Immunol* 70,124.
- [155] Rosato D V (1968). In: Rosato D V and Schwartz R T (eds), *Environmental Effects on Polymeric Materials*, Wiley-Interscience, New York, 991.
- [156] Schink B and Stieb M (1983). *Appl. and Environ. Microbiology* 45, 1905.
- [157] Scott G and Gilead D, eds (1995). *Biodegradable polymers: Principles and applications*, Chapman & Hall, London.
- [158] Severini F; Gallo R and Ipsale S (1988). *Polym Degrad Stab* 22, 185.
- [159] Shinde B G; Nithianandam V S; Kaleem K and Erhan S (1992). *BioMedical Mater. Eng.*

- 2, 123.
- [160] Sivalingam G; Chattopadhyay S and Madras G (2003a). *Chem. Engg Sci*, 58, 2911.
- [161] Sivalingam G; Chattopadhyay S and Madras G (2003b). *Polym Degrad Stab*, 79, 413.
- [162] Steinbüchel A and Doi Y eds (2002). *Biopolymers*, Vols. 3 and 4 (Polyesters 1 and 2). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [163] Suzuki T (1979). *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 35, 431.
- [164] Tabata Y and Ikada Y (1993). *J. Controlled Release* 27, 79.
- [165] Tabata Y; Uno K; Ikada Y and Muramatsu S (1993). *J. Pharm. Pharmacol.* 45, 303.
- [166] Tashibana M; Yaita A; Tamiura H; Fukasawa K; Nagasue N and Nakanura T (1988). *Jpn. J. Surg.* 18, 533.
- [167] Tikiwa Y; Suzuki T and Ando T (1979). *J. Appl. Polym. Sci.* 24, 1701.
- [168] Tilstra L and Johnsonbaugh D (1993). *J Environ Polym Degrad* 1, 257.
- [169] Tokiwa Y and Suzuki T (1977). *Nature* 270, 76.
- [170] Tokiwa Y and Suzuki T (1981). *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 441.
- [171] Tokiwa Y; Ando T; Suzuki T and Takeda T (1990a). *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 62, 988.
- [172] Tokiwa Y; Ando T; Suzuki T and Takeda T (1990b). *ACS Symp. Ser.* 433, 136.
- [173] Tokura S; Miura Y; Uraki Y; Watanabe K; Saiki I and Azuma I (1990). *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 31, 627.
- [174] Torres A; Li S; Roussos S and Vert M. (1996) *J. Appl. Polym. Sci.* 62, 2295.
- [175] Tsuji H and Ikada Y (1999). In: DeVries K L, *Current trends in polymer science*. Trivandrum, India. 4, 27.
- [176] Tsuji H; Mizuno A and Ikada Y (1998). *J. Appl. Polym. Sci.* 70, 2259.
- [177] Watanabe T; Hamada N; Morita M and Tsuisake J (1976). *Arch. Biochem. Biophys.* 174, 575.
- [178] Watanabe T; Kimura K; Sumiya T; Nikaidou N; Suzuki K; Suzuki M; Taiyoji M; Ferrer S and Regue M (1997). *J. Bacteriol.* 179, 7111.
- [179] Westhoff P; Otey F H; Mehlretter C L and Russell C R (1974). *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 13, 123.
- [180] Willett J L (1998). *Polym Prepr* 39, 112.
- [181] Witt U; Müller R-J; Augusta J; Widdecke H and Deckwer W-D (1994). *Macromol. Chem. Phys.* 195, 793.
- [182] Witt U; Müller R-J and Deckwer W-D (1995). *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* A32, 851.
- [183] Witt U; Müller R-J and Deckwer W-D (1997). *J. Environ. Polym. Degrad.* 5, 81.
- [184] Yoon B S; Suh M H; Cheong S H; Yie J E; Yoon S H and Lee S H (1996). *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 1677.
- [185] Yoshizako F; Nishimura A and Chubachi M (1992). *Journal of Fermentation and Bioengineering* 74, 395.
- [186] Yuan M L; Wang Y H; Li X H; Xiong C D and Deng X M (2000). *Macromolecules* 33, 1613.
- [187] Zhang J; Saito T; Ichikawa A and Fukui T (1992). *Chem. Pharm. Bull.*, 1, 713.
- [188] Ziegler G R (1991). *Biotechnol. Prog.* 7, 283.

第四部分

生物降解聚合物的 工农业应用

第 16 章 包装材料用氧化生物降解聚烯烃

D M Wiles, Plastichem Consulting, Canada

16.1 前言

目前，约 1/3 的塑料产品被用做包装材料。仅在美国，塑料的年产量就超过了 45 万 t，塑料的体积超过了钢铁的体积。这就表明在全世界范围内有相当多的塑料被用做包装材料。如果没有塑料包装材料或者用传统材料代替塑料包装材料，同时考虑到垃圾的增长量，那么就可以得到如下评估数据：包装材料垃圾体积将增加 250%，其重量将增加 400%，能量消耗将增加 200%，包装成本也将增加 200%。与未漂白牛皮纸或其他纸张相比，生产聚乙烯手提袋将消耗更少的能量并产生较少的空气污染和水污染（表 16.1）。因此，人们就认为塑料被广泛用做包装材料是一个非常成功的例子，但实际上并非如此。最近人们对广泛使用的塑料购物袋提出了很多异议，讨论的重点在于这些材料所引起的环境问题。

表 16.1 使用 50000 个手提袋后所引起的空气和水污染数据^①

环境负荷	聚 乙 烯	未漂白牛皮纸	复合纸 ^②
生产过程能量需求/GJ	29	67	69
环境污染/kg			
二氧化硫	9.9	19.4	28.1
氧化氮	6.8	10.2	10.8
甲烷	3.8	1.2	1.5
一氧化碳	1.0	3.0	6.4
灰尘	0.5	3.2	3.8
废水负荷/kg			
COD	0.5	16.4	107.8
BOD	0.02	9.2	43.1

① 数据源于前联邦德国环境办公室，1988。
② 该配方适合于在德国广泛应用的纸手提袋；数据摘自于参考文献 [1]，James Guillet。

目前，人们的研究主要集中在塑料包装袋方面，该类材料无处不在且数量极大。据估计，每年在英国就有 100 亿~200 亿个包装袋被使用并被抛弃。尽管还没有加拿大塑料包装袋的年使用量，但在渥太华每年就生产超过 540t 的塑料袋。此外还有其他一些塑料垃圾，包括被抛弃的农用物资，如户外干草的覆盖膜等^[2]。

在许多国家和地区，人们已经意识到塑料包装袋抛弃处理所引起的环境问题，因而需要制定相关的规定和条例。调查表明，塑料垃圾约占城市固体垃圾的 25%，成为

了垃圾的主要成分。其中,所有的塑料垃圾占城市垃圾重量的7%^[3]。尽管相关数据表明塑料包装袋占所有垃圾的质量分数低于1%,但成千上万的塑料袋被吹散落在街道的各个地方。爱尔兰政府开始对购物袋生产商收缴税收,中国台湾、南非、英国和加利福尼亚等国家和地区已经开始禁止使用购物袋或者对其使用提高税收。在本章的后半部分将介绍塑料包装袋的使用、再使用、循环使用和抛弃处理的方法。增加税率只是一个可以向消费者赚取更多钱的方法,实际上并不是解决环境问题的一个可信方法。

聚烯烃塑料廉价,易于修饰,具有优异的阻隔性能。亲油性和很宽范围的物理和力学性能,因而这些材料被广泛用做包装材料。基于组合的多样性和费用考虑,各种聚乙烯、聚丙烯及其共混物和共聚物、聚苯乙烯等占据了包装塑料的绝大部分。由HDPE制备的手提袋,由LDPE制备的垃圾袋、食品包装袋和由取向聚苯乙烯制备的衣服包装袋等例子就足以证明包装材料的应用多样性。与其他传统的塑料包装材料相比,聚烯烃只需要较低的劳动力投入、较低的生产和加工能量^[1,2]。而且在全世界范围内已经普遍存在聚烯烃挤出和注射设备,因而垃圾回收工厂也普遍存在,使用后的塑料垃圾可以很容易回收。像热塑性塑料一样,聚烯烃和聚苯乙烯含有大量的热能并能通过焚烧得以回收利用。与金属、玻璃和陶瓷相比,这是塑料的另一个优势。最后,聚烯烃和聚苯乙烯只含有碳元素和氢元素,因而在焚烧过程中具有一定的安全性。

16.2 包装塑料的特征

完全列出包装材料的特征,是一个具有挑战性的工作。尽管包装材料具有很多应用限制,但其性能包括:廉价、轻、硬、韧性、柔性、耐冲击性、易于加工、惰性、可以再利用、可循环、高湿强度、使用和抛弃处理后的安全性。当然,更具体的特征还要满足特定的使用要求,如食品安全,1~2年的户外耐用性等特征。若需要展示内部物品就需要塑料包装具有透明性,但垃圾袋则要求具有不透明性,因为人们通常不希望被别人看到垃圾袋内部的垃圾。在很多情况下,包装物品需要避免机械破坏作用,因而塑料的使用就可以减少因裂解产生的垃圾量。

塑料食品容器和包装袋的广泛使用主要是由于塑料对水和水中微生物具有很好的阻隔性能。由于塑料食品包装的使用,食品损坏和食品致病率得以大大降低。也由于塑料包装的通用性,使得很多食品的商业化加工在发展中国家也得以实现。实际上,由于对卫生和食品安全较高的标准要求,所产生的掩埋垃圾也将大幅度降低^[4]。与其他材料相比,可以说塑料为大量的包装要求提供了很宽的性能。当单一的商品塑料不能满足需要时,通常可以通过与其他材料的共混得以实现所需的性能特征,当然也有可能并不是所有的特征同时得以体现。一次性使用或限制使用塑料的使用寿命在相当大程度上超过了其使用时间,这些材料被认为具有非常不必要的持久性。在多数情况下,包装塑料只需要在有限的时间内维持其应用性能,然后很快就被抛弃处理。通常,使用过的塑料薄膜、袋子和容器还要被收集起来并进行掩

埋处理,在掩埋环境中塑料还可以维持相当长的时间。遗憾的是,在有些情况下这些使用过的塑料是被丢弃处理的。一些地面丢弃的塑料垃圾可能被吹入水流或海洋中,而在这些环境中被丢弃垃圾的积累将会引起很严重的环境问题。

约在十年前,就已经需要将少于 18 个月的使用寿命列为塑料的性能特征之一。也就是说,控制寿命塑料应具有特定的贮存寿命和使用寿命组合,且在任何处理环境中都要比通常的材料具有更高的化学或机械降解速率。一旦正确实施,那么将有望缓解掩埋环境中废弃塑料的累积问题。

对于聚烯烃包装塑料,上述定义可以拓展到氧化生物降解聚烯烃。也正如第三章所述,氧化生物降解聚烯烃由传统的树脂和少量的增容降解助剂组成。当塑料中的稳定助剂耗散完毕之后,降解助剂可以催化通常的氧化反应并使聚合物以较高的速率发生相对分子质量的降低和材料的裂解。需要注意的是,树脂中的助剂耗散并不是简单渗出一个的过程。要对上述过程进行很好的控制就要平衡较低的非控制寿命和抛弃之后持续性时间的关系。对于氧化生物降解聚烯烃,这种平衡主要依赖于对其寿命以及在各种气候环境或各种应用条件下较短降解时间的控制能力。

16.3 氧化生物降解聚烯烃

本节主要介绍 LDPE、LLDPE、HDPE、PP 和一些 PS 制备的聚合物材料。这些聚合物都属于碳氢聚合物,其通常的降解过程为自由基反应过程,涉及到过氧化物的形成和反应。尽管在反应过程中涉及到很多独立的反应过程,但 Arrhenius 关系式仍适合于总的反应过程。氧化降解过程中伴随着聚合物相对分子质量的降低和极性基团的形成。力学性能的变化包括拉伸强度的降低,变脆且发生裂解,降解助剂可以急剧加速这一过程。

众所周知,商业化的聚烯烃往往具有生物惰性,19 世纪 90 年代的研究已经清晰证明聚烯烃的氧化产物具有生物降解性能(参见第 3 章,3.5 节)。由氧化生物降解聚烯烃所制备的特定产品的特征将在本节进行集中介绍。

16.3.1 生物降解聚烯烃的性能

将生物降解性能嵌入聚合物材料的同时,还可以在材料的制备和使用过程中保持材料的应用性能。EPI 环境产品公司开发了含有塑料降解总助剂 TDPA 的氧化生物降解树脂,该树脂可以像传统树脂一样在相同的设备中进行加工^[5]。在标准的膜挤出生产线上利用 TDPA-PE 树脂吹塑挤出得到的手提袋的性能与普通方法制备得到的手提袋明显不同。实际上,没有必要对传统设备进行改进或者改进操作工艺,这是由于利用传统设备生产的产品的产量和质量并没有降低。通过设计,可以使手提袋的贮存时间和使用时间与传统手提袋相同,且产品的控制寿命可以根据特定市场的需求进行改变。

传统手提袋和由 TDPA-PE 所制备的手提袋在被使用并抛弃处理之后,二者的差

别就变得更加明显了。氧化生物降解产品发生普通氧化降解的速率要比传统产品高很多,即使二者由相同的树脂制备得到。正如第三章所述,TDPA 降解助剂可以催化热、太阳光中的近紫外光、机械应力或者这些因素的综合在处理介质中引发塑料降解的发生^[6-11]。文献中对聚烯烃的氧化反应已经进行了详细的描述,并在第三章也进行了总结。塑料薄膜和其他产品的降解和解离过程中伴随着材料拉伸强度以及其他力学性能的降低,因而可以利用红外光谱对氧化产物及其形成过程进行跟踪研究。与紫外光谱相比,尽管氧化产物在红外光谱中具有非常低的摩尔消光系数,但结构与频率之间特殊的关系使得红外光谱也成为一个非常有力的研究工具。含羰基的氧化产物能够在聚烯烃中积聚并发生氧化反应,生成一系列叠加的吸收峰信号,如酮、醛、酯、酸和内酯。

图 16.1 是聚乙烯薄膜在实验室加热炉中加热相同时间后的典型红外谱图 (FT-IR)^[12]。下面的曲线在不饱和区域中的吸收信号几乎可以忽略不计,这是典型的未发生大幅度氧化反应的薄膜样品的红外谱图;上面的曲线对应于含 EPI 的 TDPA 降解助剂的薄膜在发生大幅度氧化之后的红外谱图。通常并不能清晰区分热或紫外线引发的聚烯烃氧化过程,这是由于酮基团具有光不稳定性但具有热稳定性,因而两种反应得到的最终产物非常类似。如图 16.1 所示, Gerald Scott^[13]发现的含有降解助剂的聚乙烯薄膜光氧化产物与热氧化产物具有类似的谱图形状。

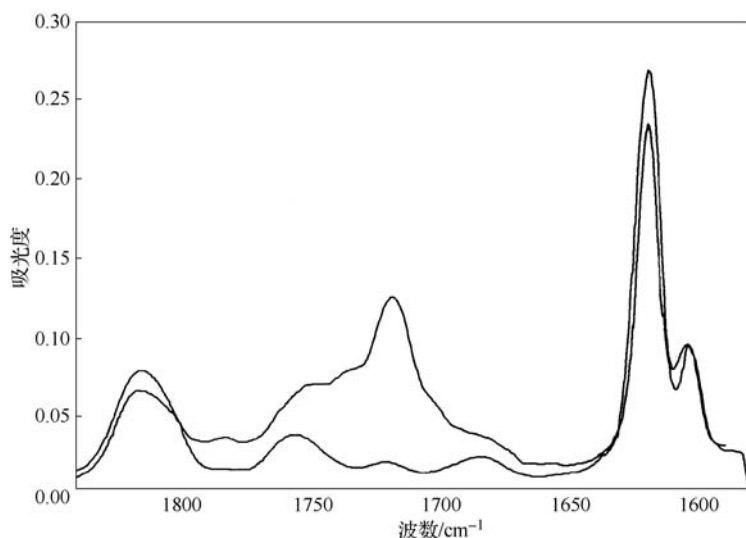


图 16.1 聚乙烯薄膜的 FTIR 谱图

商业化聚烯烃具有一定的相对分子质量分布,因而其氧化降解产物也具有很宽范围的分子尺寸。也就是说,小相对分子质量产品在氧化反应之后就很快进行生物降解,文献研究证明相对分子质量在 40000 以下的聚合物分子在微生物活性环境中很容易发生降解^[13]。小相对分子质量的聚合物似乎具有很高的降解速率,这可能是由

于疏水性聚烯烃经过氧化反应可以转化为可水湿性材料,进而可以被微生物所同化。总体上,氧化降解过程是两阶段氧化生物降解过程中的决定步骤。

16.3.2 生物降解聚烯烃的生产成本

EPI 的 TDPA 氧化生物降解聚烯烃的生产成本较传统聚烯烃有一定程度的提高,这是由于氧化生物降解聚烯烃的很多原料都是传统聚烯烃树脂,且这些材料也可以在传统的设备上以常规的速率进行加工。其中,活性降解助剂的使用量往往随应用要求和处理环境条件的变化而变化,但其使用量总体上都很低。在商业化堆肥环境中,材料需要具有非常高的降解速率,而在掩埋处理的情况下则没有这种要求。在掩埋和堆肥环境中,热是氧化反应最主要的引发因素。在农业应用和垃圾积累缓解中,太阳光诱导引发反应具有很重要的作用。在所有的情况下,机械应力都有可能诱发氧化反应的发生。在使用同样树脂的情况下,氧化生物降解技术最大的优点在于材料的使用时间和降解时间都可以通过调节配方中助剂的量进行控制。对于不同树脂的各种应用没有必要再进行特定的配方设计,这也是该技术较其他技术更为经济的原因。

在贮存和使用阶段具有相同性能的情况下,氧化生物降解手提袋要比通常的手提袋能够节省更多的成本。总体上,氧化生物降解聚烯烃要比水解生物降解塑料(如线性聚酯)要经济得多。

16.3.3 生物降解聚烯烃的安全性

在材料使用和抛弃处理之后,针对包装塑料的安全性需要考虑到两个主要的因素。包装材料如食品袋、食品和饮料容器(包括吸管)、预制食品和生鲜食品的包装袋、速食食品和饮料等快餐食品包装都在大量生产,聚烯烃产品被广泛应用在这些领域,且这些塑料本身就具有完全安全性。对于包装材料中小分子成分的安全性也需要引起足够的注意,由塑料中迁移出来的助剂也不能对食品产生污染。根据美国和欧洲的标准对 EPI 的 TDPA 配方安全性也进行了评估(参见第 3 章,3.6.3 节)。

在澳大利亚和比利时,利用“生态测试”对 TDPA 聚乙烯堆肥袋子中的残留成分进行了评估^[14]。标准植物耐受性测试、种子发芽测试、水蚤和蚯蚓测试结果都表明材料没有负面影响。对于只含碳和氢元素的聚烯烃塑料,这也是很难得的,氧化降解后的产物可以被自然界中的微生物同化并进行生物转化。

经过广泛的测试和试验,已经证明基于 Scott/Gilead 技术的聚乙烯农用地膜的氧化生物降解产物具有无毒害性。Fabbi^[15]的研究也表明,利用 S/G 薄膜可以避免传统聚乙烯薄膜的抛弃处理所带来的问题,同时这些薄膜也非常有益于玉米的生长和提高产率。他们的研究还表明,即使在同一地域多年连续使用这种薄膜,降解助剂成分也不会对环境产生任何影响。在试验中,他们将硫酸镍加入土壤中,利用这种含镍的降解助剂薄膜(相当于传统薄膜经过 180 年积累的效果)对蔬菜作物进行生长测试。结果发现,这种薄膜对植物的生长没有任何影响,类似的研究结果也被其

他研究所证明。因此,基于其他过渡金属降解助剂的氧化生物降解助剂塑料的残留物也可能同样具有无毒害性。

基于 EPI 的 TDPA 技术, Ciba 专业化学公司开发并市场化了一些农用产品^[16], 并命名为 EnvirocareTM。广泛的实验室和野外测试已经表明这些产品的有效性。多个国际标准也用于对降解和非降解 Envirocare 基农用塑料进行测试, 结果也表明这些塑料都具有生态无毒害性。

16.4 生物降解聚烯烃的后处理过程

很多国家出台了多种办法对消费者使用之后的塑料进行收集和循环利用。例如在加拿大的西部, 在每个超市都备有一个容器供购物者将使用过的手提袋放入, 这些塑料袋可以重新加工成各种产品。一些商店对于每一个回收的手提袋, 可以在相应的基础上以降低 3 分钱的价格再卖给消费者一个新的袋子。在其他条例中, 消费者还可以使用过的袋子更换新的袋子。在大城市中, 注塑成型的一次性使用的容器可以被回收并再次被用作其他产品, 也就是“蓝盒子项目”, 这些盒子就是由废弃塑料再加工而成的。但这并不是试验的结束, 而仅仅是开始。

16.4.1 生物降解聚烯烃的掩埋处理

在使用和重新使用之后, 聚烯烃塑料袋通常都没有被收集起来并再次利用, 人们往往认为这些材料不能被再次利用。很多这类袋子都在使用之后被用做食品和其他家庭垃圾的收集容器并被一起掩埋处理。不仅仅是手提袋, 其他很多塑料包装材料最终都是被掩埋处理的。很多人认为这种处理方式是非常不合理的, 甚至认为这也就是一场环境灾难。适当的掩埋处理就要保证没有液体, 没有带异味、毒性和病菌的溢出物对环境造成污染。在厌氧环境中, 所产生的甲烷可以是一种原料, 也可能引起环境问题, 这主要依赖于周围的环境情况。实际上, 之所以对某些垃圾进行掩埋处理, 主要是由于这些垃圾在某种程度上进行再次利用或回收过程中存在着很大的经济问题。如果可以延长已经存在的掩埋垃圾的使用时间, 那么就可以延迟或者避免垃圾的堆积问题, 这从某种程度上也是一个解决问题的办法。例如, 氧化生物降解聚烯烃包装塑料就属于这一情况^[17]。

在 MSW 环境中由于材料内部较高的碳含量^[3]、无处不在的微生物及湿气使得掩埋环境具有很高的微生物活性。即使空气中的温度低于 0℃, 但在地面以下 2m 处的温度往往不低于 30℃。在地表面或者其下几米深处, 具有足够的氧气和水分以供有机物质发生喜氧生物降解。很多真菌和喜氧微生物可以使碳元素转化为二氧化碳。对于密封性塑料袋、片材和薄膜, 往往会抑制被包裹在其内部的有机垃圾中的气体和液体的自由移动。经过一定的时间, 低于地面的 MSW 或活性表面不能够再为喜氧生物降解提供足够的氧气和水分。那么, 之后厌氧微生物会将有机材料内部的碳转化为甲烷, 该温室气体的浓度要比二氧化碳高 24.5 倍^[2]。因此, 当 MSW 掩埋环境

的上层具有足够的氧气和水分时,往往可以促进喜氧生物降解,该过程具有一定的环境价值和商业价值。要达到这一目的,最简单而又最廉价的方法就是利用氧化生物降解聚烯烃作为包装材料。有机材料快速的生物转化可以大大减小垃圾的体积,进而可以延迟新的掩埋场地的建设。将碳转化为二氧化碳而不是甲烷,也可以减轻温室效应。

在通常的条件下,EPI的TDPA聚乙烯薄膜在掩埋环境中被处理30天之后才开始发生降解^[3];在理想的条件下,开始发生降解的时间可以缩短到2个星期;在干冷的条件下,该时间又可以延长到几个月。薄膜、袋子或其他容器在碎裂之后就可以发生非生物氧化反应,在掩埋环境中往往要受到机械应力(如挤压)的作用。水和空气将可以在掩埋环境的上层自由循环一定的时间,可能是几个月或者是几年的时间,然后有机材料就可以被喜氧微生物同化吸收。这种转化速率往往很快,进而可以快速减小垃圾的体积,延长垃圾掩埋场地的使用寿命。很明显,在喜氧情况下较快的材料同化过程,使得只剩下较少的材料可以在厌氧降解过程中被转化为破坏性的甲烷气体。而且,掩埋场地被填充和覆盖之后,很快就可以转化为休养用地等其他用途。

16.4.2 生物降解聚烯烃的抛弃处理

非常不幸的是,有些人总是无意中将垃圾直接扔出户外。如果对公众没有施加限制,那么就很难避免这种乱扔垃圾的现象。很多抛弃的垃圾都是一次性使用包装材料,且很大部分都是聚烯烃塑料。调查结果表明^[1],仅仅依靠惩罚或者教育并不能缓解垃圾的日益积累,而降低抛弃材料的户外寿命将是一种非常有效的方法。在美国,很多地方要求饮料瓶使用可光降解的聚烯烃六包装容器,这样就可以大大降低由户外抛弃垃圾所带来的问题。

需要注意的是,使用过的塑料产品大都是被无意中抛弃的,且很多这类垃圾还可以作为其他物品的包装材料。户外环境往往是暴露于热、机械应力(如风和沉积作用)以及太阳光中。由于氧化生物降解聚烯烃的非生物降解引发过程往往是由这些因素引起的,因而上述降解塑料的广泛使用将可以缓解乱扔塑料垃圾所引起的环境恶化问题。由于这些乱扔的垃圾必须进行收集并在掩埋环境中进行处理,那么氧化生物降解聚烯烃包装材料的使用也可以看做是减少乱扔垃圾的一种有效方法。没有人会将某类包装材料标记为“适合乱扔”,也没有人认为乱扔垃圾这种恶习可以被随意放纵。

16.4.3 生物降解聚烯烃的堆肥处理

可以被允许进入商业堆肥工厂的塑料必须在堆肥过程中不能有负面影响,这些塑料自身可以发生生物降解,在堆肥结束之后不能有有害性或毒性残留物存在(参见第3章,3.7.2节)。优良的堆肥必须没有塑料残片的存在,必须满足一定的金属含量的限制,必须在标准测试中具有生态无毒害性。调查结果表明,EPI的TDPA聚

乙烯堆肥袋可以满足上述所有条件。另外一个优点是, TDPA 产品塑料中的碳在正式堆肥过程结束之后, 大部分以氧化物、腐殖质的形式存在。由于只有将堆肥添加到土壤环境中之后, 材料才可以完全转化为二氧化碳, 这就使得堆肥过程中的营养成分可以实现最大化利用。

16.5 生物降解聚烯烃的回收利用

通常, 传统的包装材料(如钢、铝和玻璃)经过适当的回收和清洗处理可以再次利用。在制备饮料包装时, 利用这些原料往往需要比生产塑料饮料品更高的能量^[1], 特别是生产铝罐时需要非常高的能量, 而且在南非等国家和地区, 这些铝罐饮料瓶的再回收利用率还没有超过 50%。在重新利用较重的玻璃瓶之前的运输和清洗过程也需要很高的能量消耗。但是, 如果使用氧化生物降解聚烯烃, 在回收再利用方面就会具有多种优势。

16.5.1 生物降解聚烯烃的循环利用

消费者使用塑料包装产品之后最简单的一种情况就是, 将相对干净的器件以其生产时的状态回收到某一集中点。因此, 在超市中利用大箱子收集顾客使用之后的手提袋就是循环回收的一个成功例子。在一些已经降解的聚烯烃中不可避免地存在一些包裹物, 由于稀释作用这些物质也不会影响到塑料的可回收性利用。将额外的加工抗氧剂加入上述混合体系中可以提高材料的熔融指数, 并且能够保证由回收材料加工得到的产品在温暖的环境或户外可以使用几个月的时间。在一些地方, 将铸模食品包装和饮料瓶收集起来并回收制备成廉价的产品, 例如塑料胶合板。但是, 在回收过程中需要平衡消费后塑料的供应和市场对相关产品的需求, 如果能够解决这一问题, 那么使用过的塑料的回收利用将非常成功了。

另外还可能存在一些疑问, 如消费者使用之后的氧化生物降解聚烯烃是否可以再回收利用, 如果这些材料与通常的聚烯烃混合是否就会影响到原来的再回收利用性。目前对这一问题还要从是与否两方面进行回答。通常需要在工厂中对收集的塑料产品进行回收利用, 但是在通常的市场中很难收集到所需要量的使用后的氧化生物降解聚烯烃材料, 因而就有可能出现很多难以想象的问题。尽管如此, 也不能把问题想象得太复杂。对于 EPI 的 TDPA 技术, 降解助剂也不能引发聚烯烃的氧化降解, 该助剂也只能加速由热、太阳光或机械应力所引发的传统的氧化过程。原始树脂中的残留抗氧剂和另外附加的抗氧剂在循环过程中将会使挤出过程中的树脂氧化反应的可能性降到最低。稀释效应也将会抑制产品发生氧化生物降解, 但若要使产品在使用之后快速发生降解, 那么就需要加入较多的降解助剂。

16.5.2 生物降解聚烯烃的焚烧利用

与掩埋处理相比, 对废弃有机材料进行焚烧回收得到热量也是非常有吸引力的

一种处理方法^[2]。与石油原料相比,使用过的塑料也是一种非常有价值的燃料来源,这也是塑料相比于传统材料(如金属和玻璃)的另一个主要优势。在日本和丹麦等国家,通过易燃垃圾的焚烧回收能量的方法也得到了广泛的应用。然而,焚烧也将同时引起严重的环境污染问题,例如含有氯代碳氢化合物和过渡金属污染物的烟道气体往往被吹到下风区并产生污染。在欧洲、加拿大和美国等很多地方,人们对焚烧往往存在一定的误解。同时,又因高昂的焚烧工厂建设和运转费用,焚烧处理技术在不久的将来也将被弃用。

对于氧化生物降解聚烯烃是否可以被安全焚烧的问题,答案是肯定的。这些塑料也是一种很优异的燃料,不含卤素,且经过部分或全部氧化之后的残留物也不具有毒性(参见 16.3.3 节)。

16.6 生物降解聚烯烃的环境影响

对于聚烯烃的环境影响,已经有很多相关问题的讨论,例如连续使用氧化生物降解塑料之后对环境的影响。相关内容已经在 16.3.3 节进行了介绍,因而此处就不再赘述。另一方面,我们将探讨氧化生物降解聚烯烃的使用对环境产生的有利影响。

16.6.1 Scott/Gilead 产品

已经有文献对塑料产品在多个农业领域中的应用效果进行了总结^[2,18],包括氧化降解聚烯烃特别是光降解薄膜主要的环境和经济优势。除了使用聚乙烯农用地膜的主要优势,该薄膜的使用还可以解决抛弃所带来的严重环境问题,原因是这些地膜在生长季节过去之后可以成为土壤改性材料。也就是说,在农业中使用氧化生物降解聚烯烃薄膜对环境具有非常有利的影响。

16.6.2 EPI 产品

使用 EPI 的 TDPA 技术所制备的氧化生物降解聚烯烃对环境也具有非常有利的影响。研究表明(参见 16.4 节),使用这些材料所制备的手提袋可以延长掩埋点的使用寿命,并避免垃圾的积累。由 TDPA-PE 所制备的廉价的、一次性使用的堆肥袋可以促进有机垃圾的堆肥,并不发生矿化的情况下按照 ASTM D6400 标准提高优质堆肥产品的产率。

16.7 参考文献

- [1] Guillet J E in Scott G, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, chapter 12, 2002.
- [2] Scott G, *Polymers and the Environment*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1999.
- [3] Swift G and Wiles D M, 'Biodegradable and degradable polymers and plastics in

- landfill sites' in Kroschwitz J I, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2004.
- [4] Benjamin D K, 'The good news about your garbage' in *Consumers' Research*, 86, 11, 28–30, 2003.
- [5] Tung J-F, Wiles D M, Cermak B E, Gho J G and Hare C W J, 'Totally degradable polyolefin products', *Proceedings of the Fifth International Plastics Additives and Modifiers Conference*, paper #17, Prague, 1999.
- [6] Wiles D M, 'The photodegradation of fiber-forming polymers' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 137–155, 1975.
- [7] Hawkins W L, 'The thermal oxidation of polyolefins – mechanisms of degradation and stabilization' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 77–94, 1975.
- [8] Chien L C W, 'Hydroperoxides in degradation and stabilization of polymers' in Geuskens G, *Degradation and Stabilization of Polymers*, London, Applied Science, 95–112, 1975.
- [9] Garton A, Carlsson D J and Wiles D M, 'Photooxidation mechanisms in commercial polyolefins' in Allen N S, *Developments in Polymer Photochemistry – 1*, London, Applied Science, 93–123, 1980.
- [10] Al-Malaika S and Scott G, 'Thermal stabilization of polyolefins' in Allen N S, *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, London, Applied Science, 247–281, 1983.
- [11] Al-Malaika S and Scott G, 'Photostabilization of polyolefins' in Allen N S, *Degradation and Stabilization of Polyolefins*, London, Applied Science, 283–333, 1983.
- [12] Billingham N C, Wiles D M, Cermak B E, Gho J G, Hare C W J and Tung J-F, 'Controlled-lifetime environmentally degradable plastics based on conventional polymers', *Addcon World*, Basel 2000, RAPRA publishing, p.6, 2000.
- [13] Arnaud R, Dabin P, Lemaire J, Al-Malaika S, Choban S, Coker M, Scott G, Fauve, A and Maarouofi A, 'Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes', *Polym Deg Stab*, 46, 211–224, 1994.
- [14] Raninger B, Steiner G, Wiles D M and Hare C W J, 'Tests on composting of degradable polyethylene in respect to the quality of the end-product compost' in Insam H, Klammer S and Riddich N, *Microbiology of Composting*, Berlin, Springer-Verlag, 299–308, 2002.
- [15] Fabbri A, 'The role of degradable polymers in agricultural systems' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 200–215, 1995.
- [16] Billingham N C, Bonora M and De Corte D, 'Environmentally degradable plastics based on oxo-biodegradation of conventional polyolefins' in *Proceedings of the 7th World Conference on Biodegradable Polymers and Plastics*, Pisa, June 4–8, 2002.
- [17] Scott G and Wiles D M, 'Degradable hydrocarbon polymers in waste and litter control' in Scott G, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 454–457, 2002.
- [18] Gilead D, 'Photodegradable plastics in agriculture' in Scott G and Gilead D, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, London, Chapman & Hall, 186–199, 1995.

第 17 章 农业应用中的生物降解塑料

G Scott, Aston University, UK

17.1 农用塑料栽培

在过去的 30 年里，塑料在农业生产中已经占据了主导地位，这直接归因于其透明、质轻、不透水和抗微生物侵袭等性能^[1]。自 1970 年以来，由于可降解塑料和橡胶的投入使用，人们广泛地用“塑料栽培”一词来描述塑料制品在农业中的使用^[2]。本章将介绍可降解聚合物在塑料栽培和园艺方面的主要应用。

17.1.1 农用保护薄膜

使用普通塑料（非降解性塑料）作为土壤覆盖膜和保温膜的主要问题在于残余的材料会滞留在环境中。针对该问题，水果、蔬菜生长用管道和覆盖膜开始使用可降解塑料，例如聚乙烯。目前，可降解塑料已经成为农业和园艺业的一种重要经济型工具。在阿斯顿大学的研究（参见 17.1.2 节）^[3]基础上最早将可降解聚合物应用于土壤覆盖膜出现在 19 世纪 70 年代末的以色列。最初用在草莓种植中，具有可控光照降解性的薄膜有效地取代了传统的秸秆保持水分材料，由此得到了较洁净的草莓，并且产量还可得以提高，而后这项技术在番茄种植中也开始使用。到了 19 世纪 80 年代初，这项技术传到美国和意大利，成功地用于甜瓜种植^[2,4]。

土壤覆盖膜还能使在那些只能生长在热带气候下的作物，如辣椒、甘薯，在北方的气候下生长，因此可降解的聚乙烯覆盖膜很快应用于蔬菜和谷物的栽培中，例如甜玉米、饲用玉米等也能够 in 北欧的气候条件下进行种植^[5]。将聚丙烯制成可降解的干草和秸秆捆扎带，以及将高密度聚乙烯制成催熟香蕉的保护袋，这两个例子可以作为可降解聚烯烃在农业中的经典应用范例^[2]。可降解聚烯烃在林业和环境改善方面也具有潜在的应用，例如利用塑料薄膜的保护作用可以在废弃的煤田和高速公路路基上种植树木以使土壤稳固。目前，光照生物降解塑料相对于普通商品塑料的最重要优点在于，它们使用后可以直接留在土壤中而无需收集除去，也不会影响下一季的作物。对于光照降解塑料的生物降解的详细阐述可参见第 12 章。

土壤覆盖膜的主要市场之一是远东地区，主要是中国大陆和中国台湾，中国在农业生产中所使用的塑料总量是美国的 5 倍^[2]。由此可以明显看出，土地覆盖膜可以应用于各种不同的环境中充分发挥其应用潜力，可以更早、更多地种植农作物，同时大大增加产品价值（表 17.1），尤其在外来水果蔬菜的种植方面极具优势。

表 17.1 使用农用地膜后的收入与生产费用比^[1,2]

农 作 物	收入增加与费用比
甜瓜	13.0
蔬菜	5.0
花生	3.9
甘蔗	3.6
棉花	3.0
玉米	2.5

在中国台湾，种植下一季的作物前需要从农田里除掉已部分降解的土壤覆盖膜，不考虑作物价值的情况下，单单这笔花费就是 250 美元/ha(公顷)^[6,7]。目前，斯科特-基列土壤覆盖膜（SG 地膜）已经在全世界范围内应用于各种作物的种植。从表 17.2 ~ 表 17.5 可以看出，与在裸露土地上直接进行种植相比，土壤覆盖膜的使用使作物产量有了显著的增长^[2]。

表 17.2 在中国台湾使用农用地膜的植物面积数据^[4]

农 作 物	种植面积/ha
西瓜	17436
罗马甜瓜	6607
香干瓜	2646
草莓	439
菠萝	10273
番木瓜	3541

表 17.3 在以色列使用和不使用农用地膜的棉纤维产量数据^[1]

处 理 方 式	产率/(kg/1000m ²)	纤维增加比率 (%)
无地膜覆盖	292 (± 25)	—
地膜覆盖	422 (± 30)	49

表 17.4 在加拿大使用和不使用农用地膜的甜瓜产量数据^[2]

处 理 方 式	产率/(kg/7 棵植株)	纤维增加比率 (%)
无地膜覆盖	62.7	—
地膜覆盖	92.6	47

表 17.5 在美国使用和不使用农用地膜的甜玉米产量数据^[6]

处 理 方 式	产率/(12/英亩)			平均值	增加比率 (%)
	1986	1987	1988		
无地膜覆盖	1095	1238	1457	1263	—
地膜覆盖	1382	1306	1623	1437	14

注：1 英亩 = 4046.856m²。

2001 年在中国台湾，土壤覆盖膜的作物种植面积是 31220ha，但同时每年需从土地里移出大约 5500t 的塑料膜^[6,7]。从表 17.2 可以看出土地覆盖膜技术对于农业经济的重要性，其中列出的作物都是售价不菲的无核小果，因此在中国台湾，大量的研究集中到了可降解塑料的各种应用方面。

意大利^[4]的 A. Fabbri 详细研究了 SG 可降解塑料在农业生产中的使用。值得注意的是，由于塑料中过渡金属离子促氧化剂的使用，引发了关于抵制环境中“重金属”的“绿色运动”。Fabbri 与博洛尼亚大学的 G. A. Casalicchio 和 Bertoluzza 的合作工作中表达了对此问题的担忧，但后来证明这种担忧是多余的^[8,9]。美国的 Taber 和 Ennis 也对 SG 土地覆盖膜进行了类似的研究并得到了类似的结论^[10]，这些调查的结果将在 17.3.2 节进行进一步阐述。在各种不同的环境下使用 SG 系列农业薄膜^[2,3,11,12]得到的一些重要结果如表 17.3 ~ 表 17.5 所示。下面将介绍影响可降解土地覆盖膜经济效益的主要农学因素。

控制土壤温度

土壤吸收的部分太阳能转化为热量，而覆盖在土地上的塑料膜起到一个局部“温室”的作用。表 17.6^[3]中列出了 8 月 ~ 9 月份约旦河流域，塑料膜下不同深度土壤的典型温度。可以发现，靠近地表的土壤温度较高，该现象的主要影响是显著增加了根的生长，由此提前了成熟时间，增加了农作物产量；第二个重要影响是加速了上一季作物使用的塑料残渣的氧化生物降解速度（参见第 12 章）。但重要的是，升高的温度在细菌行为的适宜范围内，非生物的过氧化过程和生物氧化过程将会发生协同作用，从而增加残余塑料的生物同化速率。

表 17.6 在约旦河流域使用和不使用农用地膜的 8 月 ~ 9 月间的土壤温度数据^[3]（单位：℃）

深度/cm	农用地膜		无农用地膜	
	最大值	最小值	最大值	最小值
5.0	52	25	42	25
15.0	42	30	34	31
20.0	38	35	33	27

表 17.7 列出了中国台湾近年来在农业中应用到的产品^[13]。塑料产品 SG 和 EPI TDPA 是具有氧化生物降解的聚烯烃（参见第 3 章和第 12 章），在光和热的作用下可以发生氧化生物降解^[14]。聚乙烯和淀粉共混物中往往通过加入过渡金属离子（如锰离子）来加速光照-生物氧化过程。生产商通常不公开此问题，因此一个商品名称或许掩盖了几种作用机理。

表 17.7 在中国台湾商业化可生物降解塑料在农用地膜中的应用

分 类	降 解 机 理	商业化产品
光降解性	光解	ECO-3
		Ecolene (USIFE)
		聚合物-M
		Polygrade

(续)

分 类	降 解 机 理	商业化产品
光生物降解	氧化生物降解	Plastor SG EPI-TDPA Ecolyte
聚乙烯淀粉混合物	水合生物降解诱导聚合物裂解	Ecolene Green choice Kk Oligostarch Ecostar Polystarch Ecostar plus
生物降解	水合生物降解	Bioflex Bioplastics Mater-bi Novon Greenpol

表 17.8 总结了农业中使用的 Ecolene 可降解塑料，但其中一部分的“价值”难以预测和衡量，特别是氯代有机物的使用必须引起质疑，除非分解后的产物性质已知或者它们的毒性被测定。而且，表 17.7 中的商品名没有清楚地表示产品分解后属于哪一大类。例如，远东的 USI 公司生产制造的“保塑烯”聚乙烯-淀粉制剂含 20% ~60% 的低密度聚乙烯、10% ~60% 的淀粉和 10% ~20% 的增容剂^[13]。从这里看出，尽管事实上淀粉不能使聚乙烯也具有生物降解，但该产品仍然号称具有“生物降解”。在聚乙烯中含有 5%、10%、15%、20% 的淀粉的配方被称为“可光降解”，但实际上并未表现出光降解性。

表 17.8 Ecolene 塑料的组成

商 品 名	组 成
DG101	光降解性聚乙烯
DG102	光降解性聚氯乙烯
DG201	生物降解聚乙烯
DG301	生物-光可降解性聚乙烯
DG401	生物降解型聚乙烯醇

可光照降解聚乙烯的概念变得越来越模糊，它还包括一种含二苯甲酮的“羰基聚合物”以及一种以“叔氢聚合物”作为助催化剂的聚乙烯。虽然这些配方中并不含有过渡金属离子催化剂，但试验证明，过渡离子催化剂是保证连续氧化生物降解的必要条件，甚至在乙烯—氧化碳共聚物中也需要过渡离子催化剂^[15]。另一方面，这些烯烃类单体与乙烯基酮共聚的聚合物（“保塑烯”）显示了生物降解性能。因此，这些塑料在一定时间范围内被生物同化的能力，

以及在土壤中积累的可能性遭到质疑。后来研究表明,聚乙烯-淀粉共混物虽然确实会被分解为聚乙烯颗粒,但在园艺种植中的器皿和盆里并不会发生得如此之快(参见 17.3.1 节)。

通常,生产商通过对生物降解塑料进行标准测试,以此来证明最终发生了生物同化作用,目的是劝说消费者使用该产品,避免对环境造成长期污染,而这种不加区分地使用“绿色”前缀“Eco”说明了其必要性。相关内容已经在第 12 章进行了详细介绍。

降低劳动力成本

在现代的自动化农业生产中,人们铺设土壤覆盖膜,可以简单地把植株插入膜上已经形成的孔中。因为每一排的边缘被弯到底下,膜必须牢固有韧性,防止被外力损坏^[2]。由传统塑料制成的土壤覆盖膜和通道在加工、作业过程中能保持稳定,因此可以一直使用。但通常的聚烯烃塑料用做土壤覆盖膜或通道后,残渣会以大的碎片在土壤中存在很多年,这样不仅妨碍植物生长,而且还会对于食草动物有潜在的伤害。因此,每年这些碎片必须在下一季种植之前从土地里移除,否则就会干扰根的生长,造成产量下降^[2,5,7]。杨绍荣等曾经评估发现,与使用普通聚乙烯相比,由于“保塑烯”可降解农业膜具有“自毁”特性,因此能够在各方面节省 16% 的总成本^[13]。而且,如今许多农作物实现了自动化收割,由传统膜留下来的坚韧的塑料残渣会对收割机械造成隐患^[2],这样,使用传统塑料在自动化农业中变得不可行,因为不仅消耗时间,而且随着现代薄膜(8~10 μm)技术的发展,从土壤中将所有的膜移除实际上并不可能^[4]。因此可以考虑,本身坚韧牢固的塑料在农作物收割之前如果能自身发生快速降解则可以大大节省成本。

保持水分和肥料

以塑料制成的土地覆盖膜的另一个经济优势在于能节省水分和肥料。水资源的利用是 21 世纪的一个大问题,因为水源将不再像过去那样充足,而保护水资源对于世界上很多干旱地区的农作物种植十分必要。据调查,对于塑料膜覆盖的土地,灌溉用水减少了 80%^[3]。在现代农业中,肥料通过灌溉系统应用于作物生长。因为用水量的减少,肥料的用量也将减少,与直接施肥到裸露的土地相比减少了 30%^[4]。而且,流到江河湖泊里的肥料也减少了,对环境产生了正面影响。另外,减少氮肥的使用也有助于保持土壤中的碳,防止以二氧化碳的形式排出^[16]。

抑制杂草生长

杂草的生长会消耗土壤中供农作物生长的营养物质,通常人们靠除草剂来控制杂草。对于通过基因工程改良得到的抗除草剂粮食作物目前还存在争议,而且最近人们还发现杂草对一直使用的同一种除草剂表现出了抗药性。针对该问题,操作简单而又不会产生争议的抑制杂草的方法就是使用暗黑色的土壤覆盖膜^[2]。但是,以降低光降解速率为代价,含特级炭黑的 SG 光照-生物降解聚乙烯制成的黑色(或者称为“熏制”)土壤覆盖膜并不是我们想要的,因为在炎热的天气里,

黑色膜下面的温度会升得太高并有可能损坏植物的根。在这种情况下，双层膜得到了成功应用，外层以白色或银色来反射热量，内层含有炭黑或以其他黑色素阻止杂草的生长^[2,7,13]。

促进植物根系发育

土壤表面保护膜的一个没有预想到的优点是有助于植物根系的侧面生长。这对温带气候下的植物普遍有利，由于“温室效应”使表层土壤的温度较高（表 17.2）。温度的升高激活了有益微生物，进而提高了土壤中营养物质的有效利用率²。更进一步的好处是，土壤覆盖膜能够浓缩膜下土壤蒸发出的水，然后水滴下来供给作物，这样避免了不需要的盐在土壤表面的不正常浓度。这是一种在微咸的土壤中“加糖”的做法，使在通常不可能的地方耕作成为可能^[2]。

17.1.2 农用保护薄膜的降解时间控制

很明显，为了使这项技术的优点更加突出，保护膜必须始终保持无放射性直到农作物被收割。对于通常用含营养物质的水来灌溉的瓜类作物、甜椒和敏感蔬菜特别重要，因为土壤覆盖膜形成了一个植物根部微环境，使根只吸收它所需要的水分和营养物质^[4]。而且，大雨带来的过量的水也会造成与缺水一样的损害，但如果膜过早地降解，保护性的土壤覆盖膜将会失去许多好处，结果将造成损失。在铺设和使用的时候，土地覆盖膜要有较高的撕裂强度，这一点非常重要；但是在自动化农业中，作物收割早期薄膜应具有较低的撕裂强度，这也同样重要，因为这些塑料膜可能会对收割机械造成隐患。薄膜的断裂伸长率 E_b （图 17.1）必须保持一个较高的常数值，诱导期（IP）结束时塑料分解成碎片而该值也迅速下降。使用普通商业塑料不能达到这样的效果，因为抗氧化剂和紫外线稳定剂加入到聚合物中，不仅延长了诱导期，还降低了后诱导期过氧化速率，减弱了力学性能。

很明显，聚合物在后诱导期的降解速率必须尽可能高，与聚合物过氧化作用的基本动力学相一致。短的诱导期（2 个月）能通过使用传统加工稳定剂来实现，但对于成熟期较长的作物，如图 17.1 中所示，大多数商业抗氧化剂和稳定剂并不能使机理倒置。在优化技术中，特殊光稳定剂已经被开发出来。下面将介绍适宜稳定剂的分子设计原理。世界任何地区的农业实践中所需的诱导期都可以由五种浓缩配方来满足

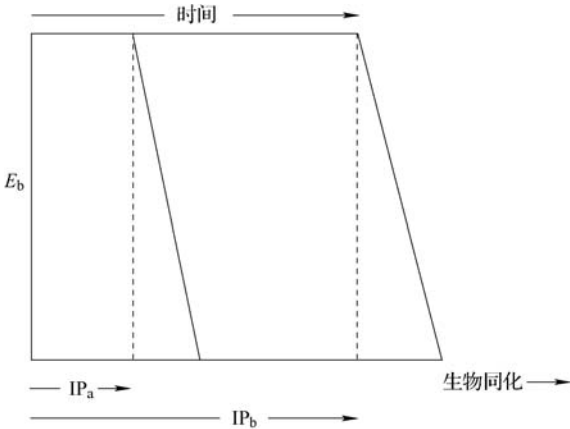


图 17.1 生物降解塑料在农业应用中的理想性能
 E_b —断裂伸长率 IP_a 、 IP_b —时间控制诱导期，在该期间材料的力学和化学性能不会发生变化

足^[2,5]，表 17.9 列出了在温带环境中每个配方的脆化时间。如果需要，这些配方的共混可以用于中间时间尺度。

表 17.9 标准的 SG 聚乙烯助剂^[5]

SG 助剂树脂	达到脆化的时间 ^①
#221	6 个星期
#131	3 个月
#19	4 个月
#12	6 个月
#112	12 个月

① 中欧和中美春种的平均时间。

虽然热带气候和温带气候之间断裂（脆化）时间有一个偏移，但这可以正常地根据入射能量（MJ/m²）和温度的合理精度来预测。然而，在使气候发生实质性变化时，首先要进行小规模试验。SG 降解塑料以“制膜者” film-manufacturer 的商标在全世界很多国家得到了广泛应用。依据不同级别的可降解聚合物，不需要分别的和相对小范围制造的性质，添加剂浓缩技术取得了商业上的成功。在实践中，复合添加剂简单地取代了在商业塑料中的添加剂。

在单一的种植条件下，通常在作物即将收获时土壤覆盖膜分解掉。然而，寿命程序化的生物降解土壤覆盖膜被开发出来是为了使蔬菜快速生长，快速交替生产两季作物^[5,13]。第一季作物一收获，第二季立即种植在同一张膜里，两季的作物都生长在同一张膜上，这样第二季作物收获时土壤覆盖膜也到了降解的时间。为了达到该目的，土地覆盖膜必须在被分解前保持 1 年时间的完整^[5,13]。在参考文献 [5] 中详细阐述了该体系。

第二季种植因为省去了灌溉系统的成本，这一点带来了相当大的优势，灌溉用的管道不被干扰，确保了快速转换。在亚热带气候下，种于 9 月的晚季作物可以在 12 月收获，这样 12 月或 1 月份于下一季的早期紧接着在同一张膜上种下第二季作物^[13]。杨等比较了中国台湾可降解塑料在土壤中的寿命，如表 17.10 所示。

表 17.10 在中国台湾 11 月 30 日~12 月 30 日期间，商业化可降解农用薄膜产品的相对稳定性^[9]

商 品 名	树 脂 型 号	碎裂比例（%）
Plastor SG	#221	61.0
Plastor	#131	0.49
Plastor	#12	1.36
Green choice		25.3
Ecolene		0.72
Mater-bi		49.0
Regular PE		0

另一个非常重要的方法是直接播种在由塑料完全覆盖的土壤里。其优点是避免

了移植的“振荡”而发生作物早熟。该过程被称作“Mid-bed trenching”^[2,4]，包括将种子播种在地沟里和把塑料膜放置在生长的作物上(图 17.2)。这种技术带来的产率增加非常显著，与控制时间控制可降解膜的使用分不开。一个典型的例子如表 17.11 所示。

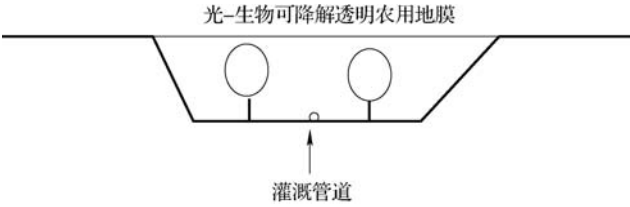


图 17.2 SG 光-生物降解聚乙烯的中床挖沟工艺示意图

表 17.11 在美国的德克萨斯州，使用和不使用中床挖沟法的甜椒产率对比^[2]

处 理 方 式	产 量 / (kg / ha)	增 加 比 率 (%)
未覆盖土壤	1356	
中床挖沟土壤覆盖	5880	433

当植株的叶子落在土地覆盖膜上，SG 可降解膜在轻微的压力下（如 $E_b < 10\%$ ）会定时分解。如果膜分解得过早，温室效应就会消失；如果分解得太晚，植株就会长成畸形。

热带气候里，寿命更长的薄膜可以被作为太阳光灭菌膜。其原理为：在农作物种植以前，光照降解膜放置在土壤中一段时间，以杀死土壤中易于积累的病原菌，这样即可避免使用会破坏高层大气中臭氧层的杀菌剂——二氯甲烷。在透明土地覆盖膜下土壤得到的高温能杀死病原菌，但不会影响有益的微生物。正常情况下，农作物生长在一个新的光照降解膜上之前，这张薄膜将被分解，但是如果之前的这张薄膜仍然很牢固，植物也可以从有机膜上的孔洞中长出。

17.1.3 农业和园艺业的副产品

生物降解塑料大量用于经常在环境中作为凋落物存在的副产品。在这些应用中，塑料解体 and 生物降解的时间范围并不像作物保护膜的应用那样严格。它们的应用包括灌溉管道、把植株捆绑以保持直立的夹子、装种子的罐子、穴盘育苗器和生长袋，也用于香蕉、番石榴等水果的保护袋，以及种子释放袋和其他可控制释放装置。最近被开发出来的一个应用是对生活垃圾和花园垃圾的就地堆肥袋，虽然还没有直接应用于农业生产，但可以为农业和园艺业提供高质量的肥料。

用作植物盆栽

传统上，如纸、植物纤维、泥炭和木材等生物材料已经用于园艺业中的生物降解花盆和托盘，1994 年的使用量就已达到 7 千万^[18]。这些材料的主要优点是，虽然降解速率各自不同，但它们都可以生物降解。在这些容器材料中，纸的降解速率相当高，而木料相当低。对植物来讲，生物降解容器的优点是显而易见的。如果通过适当地设计，它们不需要被处理，随着植物根的生长可以自然降解。种子萌发后，与无盆种植相比，使用盆栽的主要局限是植物的根部生长中不能随时利用土

壤^[11]。影响生物材料（如纸和淀粉）应用的另一个因素是，因为快速蒸发，用水量的增大也使成本明显增加，降低了生态效率。通过计算，为了供给水所需的多余燃料油高达 670L/1000m²^[19]。

使用胶乳或淀粉酯的淀粉涂层的花盆栽，发现可以减少水的用量，而不影响花盆的生物降解。其他生物降解材料目前也在研究中，至今还没有取得较大的市场份额。氧化生物降解塑料在通过容器壁减少水分蒸发方面非常有效。然而，与氧化生物降解塑料不同，它们被埋在土里不会降解，除非它们曾暴露在环境中发生过光照降解，被埋后会慢慢发生生物降解。另一方面，因为聚烯烃比生物塑料廉价，有利于节约成本。而且，这是从已经被污染的废物流中回收塑料的可接受的应用，已被污染，因此不适于“高质量”回收过程^[5]。

Fritz 曾比较了温室里番茄在生物降解花盆里和传统非生物降解聚苯乙烯花盆里的发芽情况（表 17.12）^[19]。至于为什么一些生物原材料表现出抑制种子萌发的现象，目前尚无定论，或许是由于水快速地从渗透性较好的容器中蒸发掉了。在为种子和植物选择最合适种植材料的时候，这些都是需要考虑的因素。

表 17.12 生物降解植物花盆的性能

材 料	发芽率（%）	生物数量（mg/个植株）	相对于聚苯乙烯的生物数量比率（%）
OKOPUR	100	89	5.3
FASAL	83	145	8.6
Mater Bi AL 05H	93	26	1.5
Biomex P101 RT	100	124	7.3
聚苯乙烯	100	1690	100

注：OKOPUR 主要是由糖用甜菜在提取糖分之后的茎秆残留物、淀粉和植物树脂制备得到的复合材料；FASAL 类似于 OKOPUR，但是其中的甜菜残留物由锯末替代并且加入了其他的成分以提高其热塑性；Biomex-P101 RT 是由德国的 Biomex 生产的可便捷使用的一种 PHB 材料。

用作包装材料

最初，可降解塑料作为农业材料被应用在如保护膜、育苗盆等方面，给使用者带来了实质性的经济效益，这些是氧化生物降解聚乙烯的最早应用。使用生物降解塑料最初的目的是利于环境清洁，而缺乏明显的商业优势。如动物的饲料袋等副产品可以以一种相对清洁的形式回收而循环利用，但是这些循环利用的农用袋的后续情况不如未使用的新袋^[1]。田地里的有些塑料碎片被污染得太严重，在使用时发生降解，而根本不能再循环利用了^[20,21]。

农业上的封装袋、包装袋一般最后都集中到了垃圾填埋场^[5]。然而，肥料袋和动物饲料袋等垃圾往往并未被收集起来，而变成在乡村随处可见的废物。回收那些散落的塑料垃圾成本太高，因此并不可行。另外已经证明，因为污染和部分降解，它们并不适合回收。对于这些加速光氧化作用的应用，使用于后续章节介绍的长期降解的塑料更合适。这同样适用于香蕉保护袋，以此来加速成熟过程，保护果实免受果蝠的危害^[2]，在这方面 SG 聚乙烯的应用已经商业化。

用作青储饲料包、干草包和生长袋

青储饲料伸缩包装膜是一种常见的环境污染。它们必须在成熟期保持牢固坚韧，但是当青储饲料被动物吃掉后，剩下的塑料袋将对环境造成严重的污染，是不符合标准的再生产品。由于这些回收的污染塑料缺乏耐用性，因此无法重新加工成高质量的材料^[20]。有人指出，从长期来看机械回收或许会消耗更多的能量，而没有得到与新的高聚物相同的产品^[1,5]。

包括英国在内的一些国家，废弃的塑料伸缩袋在田地里不断累积，散落到周围乡村，在树篱处和河岸边堆积起来^[1]。在英国约克郡国家公园一项义务收集中，从斯韦尔河畔绵延 13km 的公共道路上，人们收集了 40m³ 的压缩聚乙烯膜^[22]。据统计，每年仅在英国国家公园就使用 500t 的薄膜（英国所有耕地使用量为 65000t），而且年复一年积累得越来越多，因为它们很少会被系统收集起来加以处理，而填充处理的成本却逐年增加。如果需要，SG 技术可以使这些材料以 1 年或更长时间延迟进行光照-生物降解（表 17.6，如#112），由于大众需求，青储饲料拉伸包装膜的生产商们已经开始趋向于使用生物降解材料。

生长袋在蔬菜和花卉的种植方面应用广泛，但这种产品的实际体积并不大，且数量有限，因此目前还没有表现出它们需要生物降解的强烈要求。相比之下，一些经济作物则更大规模地使用生长袋。例如，在中国台湾，每年有 21500 万个纸质生长袋用在三大类蘑菇的生产中^[13]。在这种应用中，填充淀粉的聚乙烯并没有发生非常快的降解，相对于普通聚丙烯，淀粉的加入似乎减少了蘑菇产量^[13]。据观察，光照降解的聚乙烯—氧化碳共聚物（E-CO）是纸质蘑菇袋的理想替代品^[23]，如表 17.13 所示。然而，在这种材料废弃后而变得生态上可接受之前，需要对其长期生物同化作用进行研究。

在美国，以 SG 氧化-生物降解聚丙烯为基础，光照生物降解聚乙烯捆扎带已经使用了 15 年，实质上替代了干草包和作物保护网上传统的聚丙烯狭缝膜^[2]。伴随着快速分解和生物同化作用，它有 1 年的使用寿命。

表 17.13 灵芝菇培养过程中 E-CO 聚丙烯材料的力学性能损失数据^[14]

聚 合 物	断裂伸长率（%）	
	收割前	收割后
ECO-3	624 ~ 686	0
Regular 聚丙烯	710 ~ 788	588 ~ 794

在日本，对于生物降解聚烯烃的一个重要发展是使用 SG 聚乙烯进行肥料封装^[24]。结果发现，与直接施肥相比，这种控制释放延长了肥料扩散到环境中的时间。这样就有效降低了污染河流和湖泊水域的富营养化。当肥料释放完毕以后，空的肥料包装袋会在土壤中发生降解^[26]。同样，通过封装来控制农药的释放也极具应用潜力，可以让使用农药的时间与害虫的生命周期相协调^[25]。

最近的一个应用是在中国台湾进行测试的“播种带”，种子以精确的间隔被封装

在一条带上, 这样在播种昂贵作物时可以更加经济^[23]。很明显, 以上每一种发展都需要材料不同的物理分解和同化作用, 这是非常困难的, 如果可能, 可以以一种国际标准对它们进行限定。

17.2 环境中聚烯烃的氧化生物降解过程

17.2.1 过氧化作用过程及其控制

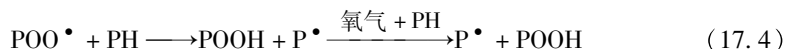
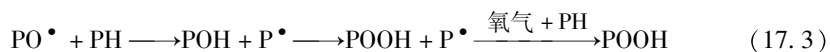
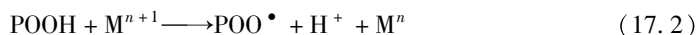
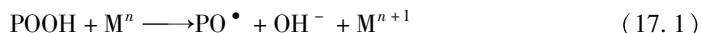
来自环境中的氧气会使烃类聚合物在空气中发生自由基链反应而降解。该过程曾经在第3章、第12章进行过详细介绍, 并且该过程可以在光和热的作用下加速, 主要产物是过氧化氢(参见第12章, 图12.1), 还有伴随链断裂的热量(Δ)或者光能($h\nu$), 以及进一步氧化的低相对分子质量生物降解产物, 如羧酸、醇和酮^[27,28]。

17.2.2 抗氧化剂和稳定剂

自从19世纪开始, 天然橡胶作为工业产品开始发展, 其中抗氧化剂的使用抑制了链反应, 导致过氧化氢的形成和烃类聚合物随后的物理降解^[28,29]。但后来发现, 抗氧化剂也能抑制大多数碳链聚合物的生物降解^[30,31]。在商业产品的生产中添加抗氧化剂和稳定剂成为了必要的技术性解决方案, 因为它们加入是为了防止聚合物在转化中发生机械氧化^[32], 得到所需的使用寿命^[33]。一些加工稳定剂, 如受阻酚或亚磷酸酯, 延长了聚烯烃在户外环境中^[32]的使用时间, 虽然它们通常被认为并不具有光稳定性。

过渡金属离子是烃类聚合物过氧化作用的有效加速剂, 而抗氧化剂和稳定剂阻碍了该过程(参见第3章和第12章)。酚类化合物抗氧化剂可控制金属催化烃类聚合物的降解(链断裂), 但相对来说在控制使用寿命上并不十分有效, 尤其是在户外^[34,35]。含有过渡金属化合物和传统抗氧化剂、加工稳定剂的光照降解聚烯烃就能在短期土壤覆盖膜中有很好的应用, 或者作为包装材料, 最终成为喜氧的堆肥。那些必须在户外晴朗的天气中保持3个月或更长时间完整性的聚烯烃薄膜, 需要其他解决方法。

过渡金属离子催化过氧化氢的形成见式(17.1)~式(17.4)。



注: PH = 碳氢聚合物, POOH = 过氧化聚合物。

上述反应式反映出了过氧化氢的快速积累, 以及低相对分子质量氧化产物

的快速形成（参见第 12 章）。因此，必须在产物的使用期内通过催化分解过氧化氢的抗氧化剂进行控制，这是在一个不形成自由基的过程中产生的^[3,11,12,25,30,33-35]。结果，它们抑制了过氧化作用（同时加强了生物降解），直到抗氧化剂被光和热的作用耗尽。一些过氧化性抗氧化剂，如镍二烷基二硫代氨基甲酸酯（NiDRC）对聚合物是非常高效的光稳定剂，因为它们在紫外光下稳定。其他过氧化性抗氧化剂，如锌二烷基二硫代氨基甲酸酯（ $(R_2NCSS)_2M$ ），是热的抗氧化剂而不是光稳定剂，而铁的化合物是加工稳定剂，但配体光解后成为光照-促氧化剂³。

$(R_2NCSS)_2M$ 为二烷基二硫代氨基甲酸酯，以此形成的抗氧化剂分别如下。

$M = Fe$ ，热抗氧化剂，光照-促氧化剂。

$M = Zn$ ，热抗氧化剂，弱的光照-抗氧化剂。

$M = Ni$ ，热抗氧化剂，光照-抗氧化剂。

许多二硫代氨基甲酸酯化合物（MDRCs）对光很敏感，只要硫配体保持完整，它就是光照抗氧化剂，但光解后就会转变成光照或热促氧化剂^[1,11,12,17,31,33,35,36]。该过程最终把原始的聚合物转化成可生物降解的低相对分子质量产物。

17.2.3 生物降解过程

聚合物的生物同化作用有两种主要机理^[11,14,17]。第一种是加氢生物降解，它是导致纤维素、淀粉、聚酯和聚酰胺（杂原子链）生物同化的主要过程，水解会产生低相对分子质量的生物降解化合物。另一种类似非生物过程，是发生在碳原子链聚合物（包括天然橡胶和聚烯烃）的氧化生物降解。非生物的过氧化会形成与加氢生物降解结果类似的低相对分子质量化学物质（如羧酸、醇类和酯类），这些物质能迅速被微生物以完全相同的方式同化^[35-37]（图 17.3）。对于这两种机制的详细过程可以参见第 3 章和第 12 章。

在碳原子链聚合物废弃物的生物同化作用中，分子氢和氧化酶生物降解生成的非生物过氧化起到整体和协同的作用，相关内容在第 12

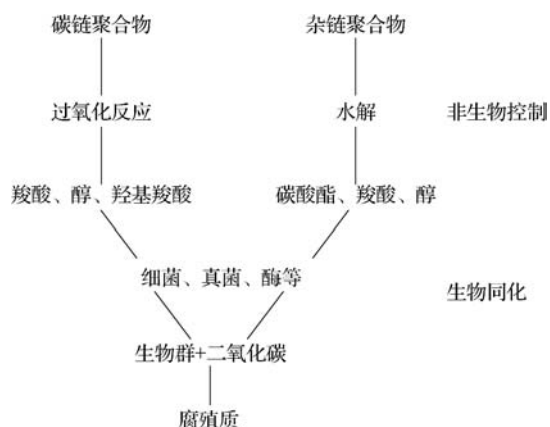


图 17.3 合成聚合物在环境中的生物降解机理

章进行了详细介绍。然而，过氧化作用与水解过程不同，它由抗氧化剂稳定地控制^[3,11,12,17,25,31,35,36]。后来发现，土壤中降解木质素的有机体也可以对聚乙烯进行同化（参见第 12 章）。

17.3 生物降解塑料对环境的影响

17.3.1 普遍观点

大多数非专业人士并不相信人造塑料会在环境中发生降解,而那些通常对新技术有疑问但确实在农业生产中使用过可降解聚乙烯土地覆盖膜的农民并不这么认为,因为经验告诉他们可降解的聚乙烯在使用期结束后会被分解成碎片,并且对下一季种植的作物不会有影响(例如,它们并没表现出生态毒性)。公众的误解来自“绿色”组织的广泛宣传,以下就是“绿色和平组织”发表在1990年的典型例子^[38]:

“如果今天把1kg聚乙烯为主要成分的可降解塑料散落在土壤中,有可能在2033年检测到500g这种材料。”

造成这种误解的事实是:环境中商业聚烯烃的非生物降解与聚合物结构的生物降解无关,但完全取决于为使它们更加耐用而加入的抗氧化剂和稳定剂。然而,这对非专业人员来讲无从得知,许多环境保护论者不加质疑地接受了绿色和平组织的这种观点(参见第12章)。

康芒纳^[38]要为以上引用的言论负责,他忽略了自然环境中非生物化学品对所有材料生物降解的贡献(参见第3章和第12章)。毫无疑问,商业聚乙烯能够耐受环境中的微生物侵袭长达多年,然而,老化的和风化了的同一种聚合物的降解碎片以铁、锰或钴作为典型的促氧化剂,在缺少任何含碳来源的情况下能够促进微生物的生长^[14,37](参见第12章)。而且还有证据证明,如果在转化过程以后把抗氧化剂从聚合物中去除,微生物对聚合物的侵袭可以通过生物和非生物化学作用发生,整体的生物同化速率取决于抗氧化剂和稳定剂在聚合物中的含量(参见17.2.2节)。

17.3.2 科学依据

氧化生物降解^[25]这个专业名词应该可以解释上述过程。它已经被CEN认可,因“同步或依次的过氧化性和细胞介导现象”被定义为CEN TC 249/WG9“生物降解表征^[39]”。该定义表示了在聚烯烃的降解过程中,非生物过氧化的协同效应:由热和光加速,与细胞介导氧化过程相结合。生物降解塑料的标准强调了要表现出可降解聚合物实质性矿化的需要。当聚烯烃被暴露在环境中,它们不再是纯的碳氢化合物,而是含有一定浓度的亲水氧化产物(参见第3章和第12章)。碳氢聚合物在自然情况下不会发生生物降解,除非以过氧化剂来修饰。

将可降解聚乙烯土地覆盖膜在同一块土地里使用超过15年,但没有发现任何塑料的积累。可降解聚烯烃在土壤中的基本特征和主要价值是它的梳理效果和最终产

生的细胞生物量肥料价值。因此，让聚合物在土壤中快速矿化并不十分理想，因为最初聚合物里的碳元素要经过很长时间才能转化成腐殖质，慢慢变成二氧化碳。氧化生物降解聚合物对于这个目的是理想的，因为可控的过氧化作用是在整个过程中的决速步骤^[30,40]。

17.3.3 生物降解聚乙烯的生态毒性

过渡金属离子是用来引发聚烯烃的热氧化和光照氧化的，因此会使人们质疑“重金属”对植物和人体的影响。然而，这种看法忽略了一点，在很多农业土壤中本身就包含一定浓度的同样金属离子^[4]。表 17.14 列出了在典型岩石中镍和钴的含量。

表 17.14 一些常规岩石中以氧化物形式存在的镍和钴的含量^[4]

岩石类型	镍 ($\times 10^{-6}$)	钴 ($\times 10^{-6}$)
辉长石	750	100
中等离子的辉长石	30	50
砂岩	90	
石灰石	10 ~ 20	
石英晶体	64	

人体需要以上这些金属离子来进行正常的新陈代谢，它们大部分来自食用植物，而植物的金属离子来自土壤。表 17.15 是来自专家组报告的数据，列出了微量元素在常见水果和谷物中的含量。对于镍具有毒性的观点来自煤矿研究者的早期调查，据称它的粉尘会像石棉一样引发间皮瘤^[41]。

表 17.15 食物和水中的微量元素含量^[33] (单位: mg/kg)

钴	鱼:0.01, 坚果:0.09, 谷类:0.01, 每天的平均摄入量:0.12mg, 淡水:0.01mg/L
锰	绿色蔬菜:2, 坚果:15, 面包:8, 其他谷类:6.8, 茶叶:2.7, 淡水:0.01mg/L
镍	燕麦:0.18, 坚果:1.8, 淡水:不断变化, 每天的平均摄入量:0.016mg (食物和水中)

尽管在一般的土壤中都含有大量的过渡金属离子，但研究表明可食用的植物只会吸收少量所需金属离子。而且，根据已知参数进行计算得出^[2]，如果在同样的土地上每年覆盖含镍的可降解塑料膜，500 年才会使表层土壤镍含量增加1/1000000。其他研究者也用实验证明，为了模仿土地覆盖膜造成的土壤中金属离子累积，在表层土壤中掺杂大量水溶性镍，并没有使一些常见作物的镍含量显著增加，对于西瓜的影响如表 17.16 所示。很明显，植物只从土壤中吸收它们所需要的很少量的金属离子。

表 17. 16 在含硫酸盐的土壤中长生的西瓜中的镍含量^[4]

	对照 (×10 ⁻⁶)	60 年 ^① (×10 ⁻⁶)	120 年 ^① (×10 ⁻⁶)	180 年 ^① (×10 ⁻⁶)
叶子	17. 3	15. 2	13. 5	13. 7
茎	5. 0	4. 5	5. 2	5. 0
果肉	2. 7	2. 0	3. 0	3. 2
皮	3. 0	3. 5	3. 2	3. 0

① 将硫酸镍喷涂在土壤中，使上层土壤的镍含量与 Plastor SG 农用地膜在特定使用时间后积累的镍含量相同。

最后，在土壤中加入过渡金属化合物的可降解聚乙烯颗粒后，对植物生长的研究已经在中国台湾开展了 5 年^[13]。表 17. 17 比较了在此期间含有塑料碎片和不含塑料碎片的生菜产量（S-K, Yang 和 G-H. Wu，台南农业开发站）。又一次证明，在植物中并没有发现重金属离子含量的升高。

表 17. 17 在含有塑料农用地膜残留物的土壤中的生菜产量^[9]

种 植 时 间	产 量/(kg/15. 6m ²)	
	不含塑料碎片	含塑料碎片
1992 年 1 月	37. 8	39. 3
1994 年 1 月	35. 2	38. 2
1995 年 1 月	32. 4	34. 5
1995 年 12 月	52. 0	55. 4
1996 年 10 月	32. 5	38. 7
1997 年 10 月	40. 1	40. 5

17. 4 农用保护薄膜未来的发展趋势

灌溉水问题将会成为 21 世纪的紧要问题，应对可用水量的减少将成为干旱地区的主要挑战。塑料土地覆盖膜在植物的根部营造了一个微环境，除了提高土壤温度以外，还能够保持灌溉水和肥料，这样增加了作物产量，也给农民带来了经济利益。与此同时，人们也越来越意识到人造产品对环境的污染。

传统聚乙烯土地覆盖膜具有耐用的特点，但必须在耕作完成后从地里移走，不然它们就会影响下一季作物的生长。移除这些本质上不会降解的塑料碎片需要巨大的人力成本，而该问题可以靠使用定时生物降解塑料来解决，它们在制造及使用的过程中能保持稳定，除非暴露在太阳光下被紫外线分解。这项技术已经在全世界得到了应用，在不久的将来会通过立法限制会在土壤中累积的材料的使用，否则会在土壤中长期累积有毒的物质。因此，必须在可生物降解塑料的经济利益和它们的长期环境作用之间把握平衡。

定时光照生物降解聚乙烯已经在全世界广泛成功应用，解决了编织物残渣的问题。可降解聚烯烃还在其他方面有着潜在的重要应用价值，而现在还处于早期的发

展阶段,例如一次性的青贮饲料包装袋和干草包装袋,对昂贵的软水果设置的拦鸟网等。用可生物降解塑料包装肥料能控制其在长时间内的释放,而且已经显著减少了农业化肥对河流湖泊的污染。对于控制具有较长活动时间的昆虫(如蚊子),可生物降解农药的开发并没有取得令人满意的结果。应用于可生物降解聚合物材料控制释放方面具有重要的应用价值,将在最近 10 年内应用于救生技术。

在上述应用中,光照氧化是导致土壤中生物同化作用的主要因素,而一些园艺产品需要不同的解决方法。例如,用于植物种子发芽的生物降解花盆需要在放入土壤以后就迅速分解或生物降解,目的是使植物的根在生长中不受限制。光照降解花盆在放入土壤之前,很难做到让它充分被紫外光照射分解成碎片,随后的生物同化过程也就很缓慢。相比而言,对于生物材料,如纤维素和淀粉塑料,当被埋入土壤后就会迅速发生生物同化作用,这样就提供了一种实际解决方法,即使用不透水的生物降解涂层制作防水膜。

近年来,聚烯烃土壤覆盖膜的使用经验已经引导人们把“定时聚合物”应用在了其他农用副产品中。其中一个特别重要的目的是:将世界各地随处可见的废弃聚烯烃拉伸缠绕膜用于干草包装袋和青储饲料袋。出于经济效益的原因,塑料生产商不会主动制造这些生物降解材料,特别是在需要增加成本的情况下,因此政府有必要立法限制在农业生产中使用非降解性拉伸膜。可喜的是,目前对于这些问题的解决已经有了可行性方案。

17.5 致谢

非常感激杨绍荣博士与我进行的讨论,以及向我提供了宝贵资料,对我很有帮助。这些数据资料在已发表的文献中是很难找到的。我也非常感谢 Johann Fritz 博士与我进行的有帮助的讨论,以及他对 17.1.3 节辅助材料的贡献。

17.6 参考文献

- [1] Scott G (1999) 'Environmental impact of polymers', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperback, Cambridge, Chapters 2 and 4.
- [2] Gilead D (1995) in Scott G and Gilead D 'Photodegradable plastics in agriculture'. Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 10.
- [3] Gilead D and Scott G (1982) 'Time controlled stabilisation of polymers' in Scott G, ed., *Developments in Polymer Stabilisation - 5*, App. Sci. Pub. Barking, Chapter 4.
- [4] Fabbri A (1995) 'The role of degradable polymers in agricultural systems' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, Chapman and Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 11.
- [5] Scott G and Wiles D M (2002) 'Degradable carbon polymers in waste and litter control in Scott G ed. *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 13.

- [6] *Agricultural Statistics Yearbook* (2001)
- [7] Yang S-R and Wu C-H (1999) 'Degradable plastic films for agricultural applications in Taiwan' *Degradability, Renewability and Recycling, 5th International Scientific Workshop on biodegradable Plastics and Polymers, Macromolecular Symposia*, eds Albertsson A-C, Chiellini E, Feijen J, Scott G and Vert M, Wiley-VCH, pp. 101–112.
- [8] Casaliccio G H, Bertoluzzo A and Fabbri A (1990) 'Photodegradable film research – Initial research into the possible toxic effect of photodegradability inducitors on sweet corn and melons' *Plasticulture* 86 (2), 21–28.
- [9] Casaliccio G H, Bertoluzzo A and Fabbri A (1990) 'Photodegradable film research – Further research into the possible toxic effect of photodegradability inducitors on potatoes and canning tomatoes', *Plasticulture* 87 (3), 47–53.
- [10] Taber H G and Ennis R (1989) 'Plant uptake of heavy metals from decomposition of PlastigoneTM photodegradable plastic mulch' *Proc. N.A.P.A. Conference, Orlando*, 1989, 47.
- [11] Scott G (1997) 'Abiotic control of polymer biodegradation', *Trends in Polymer Science*, 5, 361–368.
- [12] Scott G (1995) 'Photo-biodegradable plastics' in Scott G and Gilead D, eds, *Degradable Polymers: Principles and Applications*, 1st edn, Chapman & Hall (Kluwer Acad. Pub.), Chapter 9.
- [13] Yang S-R (2000) Personal communication.
- [14] Arnaud R, Dabin P, Lemaire J, Al-Malaika S, Chohan S, Coker M, Scott G, Fauve A and Maaroufi A (1994) 'Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes'. *Polym. Deg. Stab.*, 46, 211.
- [15] Guillet J (2002) 'Plastics and the Environment' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Applications*, Kluwer Acad. Pub., Chapter 12.
- [16] Soil Association (2001) *Response from the Soil Association to the Policy Commission on Farming and Agriculture*, p. 10.
- [17] Scott G (1999) 'Biodegradable Polymers', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 5.
- [18] Groot L (1996) 'Biodegradable cultivation pots', *Deutscher Gartenbau*, 46.
- [19] Fritz J (2003) Personal communication.
- [20] Anon (1999) *Wastes Management*, December.
- [21] Scott G (1999, May) 'The role of environmentally biodegradable polymers in waste management' *Wastes Management*.
- [22] Lovel S (1999) Yorkshire Dales National Park Authority, Personal communication.
- [23] Chien S Y and Yang S-R, Private communication.
- [24] Kawai F, Shibata M, Yokoyama S, Maeda S, Tada K and Hayashi S (1999) 'Biodegradability of Scott-Gilead photodegradable polyethylene and polyethylene wax by microorganisms', *Degradability, Renewability and Recycling, 5th International Scientific Workshop on biodegradable Plastics and Polymers, Macromolecular Symposia*, eds, Albertsson A-C, Chiellini E, Feijen J, Scott G and Vert M, Wiley-VCH, pp. 73–84.
- [25] Scott G (2000) 'Green Polymers', *Polym. Deg. Stab.*, 68, 1–7.
- [26] Kawai F, personal communication.
- [27] Karlsson S, Haakarainen M and Albertsson A-C (1997) 'Dicarboxylic acids and ketoacids formed in degradable polyethylenes by zip depolymerisation through a cyclic transition state', *Macromolecules*, 30, 7721–7728.
- [28] Scott G (1965), *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Chapters 4, 8 and 9.

- [29] Scott G (1993) 'Autoxidation and antioxidants: historical perspective' in Scott G, ed. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Vol. I, Elsevier, Chapter 1.
- [30] Grassie N and Scott G (1985) *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, Chapters 4 and 5.
- [31] Scott G (1999) 'Antioxidant control of polymer biodegradation' in *Degradability, Renewability and Recycling, 5th International Scientific Workshop on biodegradable Plastics and Polymers, Macromolecular Symposia*, eds. Albertsson A-C, Chiellini E, Feijen J, Scott G and Vert M, Wiley-VCH, pp. 113–125.
- [32] Scott G (1993) 'Oxidation and stabilisation of polymers during processing' in Scott G, ed., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Vol. II, Elsevier, Chapter 3.
- [33] Scott G (1993) 'Photodegradation and photostabilisation of polymers' in Scott G, ed., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Vol. II, Elsevier, Chapter 8.
- [34] Scott G (1997) *Antioxidants in science, technology, medicine and nutrition*, Albion Publishing, Chichester, Chapter 4.
- [35] Scott G (2002) 'Degradation and stabilisation of carbon-chain polymers' in Scott G, ed., *Degradable Polymers: Principles and Application*, 2nd edn, Kluwer Acad. Pub., Chapter 3.
- [36] Scott G (1999) 'Biodegradable Polymers', *Polymers and the Environment*, Royal Society of Chemistry Paperbacks, Chapter 5.
- [37] Bonhomme S, Cuer A, Delort A-M, Lemaire J, Sancelme M and Scott G (2003) 'Environmental biodegradation of polyethylene', *Polym. Deg. Stab.*, 81, 441–452.
- [38] Sadun A G, Webster T F and Commoner, B (1990) *Breaking down the degradable plastics scam*, Report for Greenpeace, Washington, DC.
- [39] CEN TC 249/WG9, N 95 (2003) 'Terminology in the field of degradable and biodegradable polymers and plastics'.
- [40] Pandey J K and Singh R P (2001) 'UV-irradiated biodegradability of polyethylene-propylenecopolymers, LDPE and iPP in composting and culture environments' *Biomacromolecules* 2, 880–885.
- [41] Expert Group on Vitamins and Minerals, (2003) 'Part 3 Trace Elements, Risk Assessment', *UK Food Standards Agency*.

第 18 章 超临界二氧化碳中合成生物降解聚己内酯泡沫塑料

L Yu and K Dean, CSIRO-Manufacturing and Infrastructure
Technology, Australia and Q Xu, Zhengzhou University, China

18.1 前言

在当前的许多文献资料（如杂志、书籍和政府研究报告）中都记录了发展可生物降解聚合物的重要性，当然其中也包括本书，因此本章将不再赘述。然而，如今值得注意的一点是，对于开发和应用可生物降解聚合物的最大障碍是价格因素。因此，开发其高质量应用（例如医药领域），降低价格成为研究和发展可生物降解聚合物的主要趋势。使用超临界二氧化碳进行发泡为这两个目标的实现提供了潜在的方法。

发泡的聚合物材料有一个很大范围的体积密度，而这也是决定材料的力学性能的主要因素。高密度的发泡塑料具有可观的拉伸强度和弹性模量，可应用于承载，例如作为结构件，而低密度发泡塑料可用于保温、隔热和包装方面。除了发泡密度，微孔的尺寸与分布也会影响发泡塑料的最终性能。传统塑料泡沫具有相对较差的力学性能，因为其微孔尺寸一般大于 $100\mu\text{m}$ ，而且微孔的尺寸分布非常不均一^[1,2]。总之，有规整微孔尺寸的泡沫会表现出更好的力学性能。

超临界流体，在高于临界温度和压力的条件下可以把传统流体和气体的性质结合起来而表现出独特的行为^[3]。尤其是它们表现出类似液体的密度，具有比气体高出几个数量级的溶解能力，而它们所具有的类似气体的粘性导致了其可以快速分散。将超临界流体用作发泡剂来产生微孔泡沫的新技术最近开始发展起来。目前已经证明，这种方法能产生微孔的密度高达 10^{10} 个/ cm^3 的微孔泡沫，而平均微孔尺寸根据条件从小于 $10\mu\text{m}$ 到 $50\mu\text{m}$ 不等。多位研究者^[4-14]曾经报道了利用二氧化碳和氮作为发泡剂的方法，首先聚合物颗粒在中等压力（ $5 \sim 6\text{MPa}$ ）下会被气体饱和，然后加热至聚合物的玻璃化转变温度以上。Beckman 等^[9,10]报道了一个看似类似但完全不同的方案，使用二氧化碳作为发泡剂在聚合物中产生微孔，这是一种常温变压方法，即在高压（ $25 \sim 30\text{MPa}$ ）下使聚合物处于二氧化碳的超临界区域中被二氧化碳饱和，然后快速降压。该方法的优点在于聚合物的玻璃化转变温度由于二氧化碳的存在而被抑制。玻璃化转变温度被抑制是由于稀释剂效应而不是加热聚合物到高于其正常玻璃化转变温度，在这种情况下产生了微孔。

通过表征得知微孔的尺寸在 $10 \sim 50\mu\text{m}$ ，微孔分布密度大于 10^9 个/ cm^3 ，并且微孔尺寸分布非常窄。因为这些独特的结构，微孔泡沫塑料与未发泡聚合物相比表现出优良的力学性能，例如冲击强度、硬度和疲劳寿命。如果能开发出经济有效、持续生产的工艺来生产

这些材料,微孔聚合物所具有的这些优良性质将使它们在许多应用领域具有更强的竞争能力,如作为包装、汽车零部件、飞机零件、体育器械、保温材料等。在包装应用领域成本是关键问题,而使包装材料降低密度和改善其力学性能是降低产品价格的两个最好方法。这对于合成已经进入包装市场的可生物降解聚合物来说是一个非常重要且值得思考的问题,因为与传统的聚烯烃相比,目前它们的价格仍然非常昂贵。

图 18.1 是超临界流体相图。

在这张压力-温度图表中,有三条曲线分别表示升华、熔融和沸腾过程,这三条曲线也限定了气体、液体和固体状态相对应的区域。沿着线的点(在各相之间)确定了两相的平衡状态,蒸气压(沸腾过程)起始于三相点而终于临界点,超临界区域起始于临界点。在临界点,超临界流体可以被认为是一种高于其临界温度(T_c)和临界压力(P_c)的物质。因此临界温度是通过增大压力使

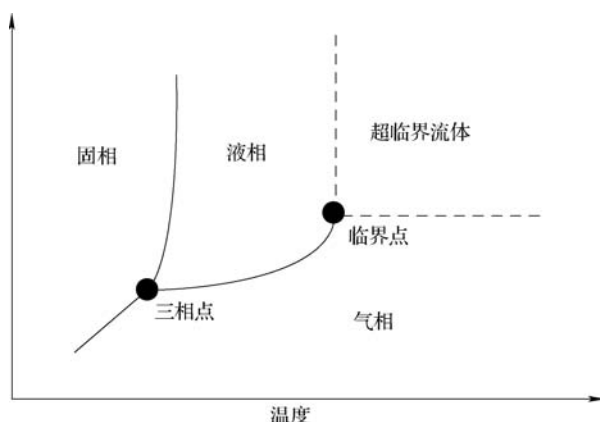


图 18.1 超临界流体相图

气体转化为液体的最高温度,临界压力是通过升高液体温度使液体转化为标准气体的最高压力。在这个所谓的超临界区域只有一相,它包括气体和液体的一些性质。

液态二氧化碳是一种具有相对较低临界点($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 7.376\text{MPa}$)的无毒液体,在超临界流体领域应用最为广泛。超临界二氧化碳存在于熔融曲线、沸腾曲线和定义为临界压力曲线的三条线组成的三角形中^[15]。众所周知二氧化碳会膨胀,它可以对许多非晶态聚合物进行显著性增塑,例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇^[2-10]。使用超临界二氧化碳发泡的动力是温度差异,可通过改变二氧化碳压力使玻璃化转变温度改变从而控制发泡,而不是通过直接对聚合物加热来改变温度。平衡状态时突然的压力下降导致的过饱和会诱发成核作用,核开始增长直到聚合物在一个低的压力下玻璃化。但经典的均匀成核理论并不能完全描述在温度变化过程中的成核行为^[6,9,16,17]。

聚 ϵ -己内酯 (PCL) 是由内酯类单体通过开环聚合合成可生物降解聚酯的典型例子,因为它独特地综合了生物相容性、渗透性和生物降解性能,聚 ϵ -己内酯以及它和丙交酯、乙交酯的共聚物已经在医药方面广泛应用,例如作为人造皮肤、人造骨骼和药物控制释放的容器^[18-20]。

微孔发泡聚 ϵ -己内酯应用于医药行业的一个例子是引导组织再生和细胞移植。至于引导组织再生方面的应用,多孔种植体被作为大小选择性膜在愈合点来促进特殊组织生长。理想情况下,这种种植体应自身具有生物相容性,并且具有规整的孔径,以适当的生物降解速率被吸收^[21]。聚 ϵ -己内酯就是一种能满足这些需要的材料。聚 ϵ -己内酯是一种具有生物相容性、生物降解的脂肪聚酯,可以被生命有机体吸收,且无毒。

对于所有的生物降解聚合物,产品包装是一个最具潜力的市场,但目前这个市场普遍的限制因素就是价格。使用超临界二氧化碳发泡的聚 ϵ -己内酯作为一种生物降解包装材料有可能降低成本(通过对每个包装单元使用较少的材料),并能扩大聚 ϵ -己内酯在包装上的应用数量。因为聚 ϵ -己内酯的玻璃化转变温度很低(-60°C),远远低于冰点,而实验操作温度远远高于玻璃化转变温度,就是温度的差异使得这项研究区别于其他研究者的早期研究。就其已经表现出来的性质,聚 ϵ -己内酯泡沫在商业上和科学研究上都具有重要意义。

本章将主要介绍具有较低玻璃化转变温度、生物降解、生物相容性的聚 ϵ -己内酯在超临界二氧化碳中的微孔发泡行为。一系列可变因素,如饱和温度、饱和压力、饱和时间和降压时间对于泡沫结构和密度的影响将会通过密度测试和扫描电镜(SEM)观察来研究。实验结果显示,高的饱和温度会导致体积密度的下降,不同的饱和压力会导致不同的成核过程。另外,饱和时间也对产物结构有重要影响。X 射线衍射(XRD)和差示扫描量热分析(DSC)结果表明,使用超临界二氧化碳发泡提高了聚 ϵ -己内酯的结晶度。

18.2 聚己内酯泡沫塑料的生产

本章提到的聚 ϵ -己内酯是索尔维公司的 CAPA 640,象牙白色颗粒($M_n = 85000$, $T_g = -60^{\circ}\text{C}$, $T_m = 60^{\circ}\text{C}$)。纯度为 99.9% 的二氧化碳被用做发泡剂。反应在一个 50.0mL 的高压可变体积不锈钢反应器中进行,反应器上有两个可以观察内部的玻璃窗。一个高压注射泵(北京卫星生产厂, DB-80)用于将二氧化碳注入容器,通过一个高压管连接到反应器上。一个精度为 $\pm 0.01\text{MPa}$ 的含有传感器的压力表(IC Sensors Co., Model 93)连到反应器上,用于实时观察体系的压力变化。该装置如图 18.2 所示。在该实验中,反应器放置在常温含有温度控制模块的环形器(Thermo Haake, P5)中,其中温度控制精度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

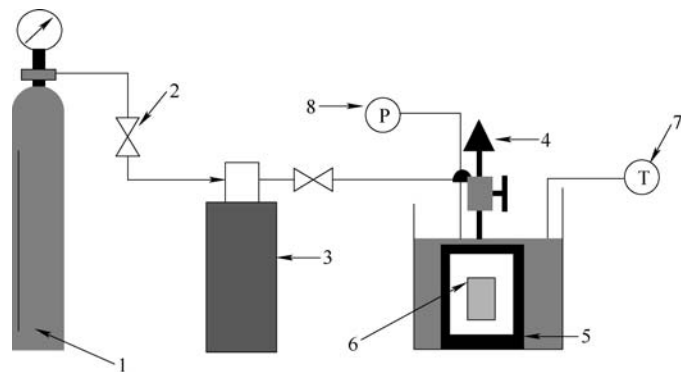


图 18.2 生产装置设备图

- 1—气罐 2—阀门 3—注射泵 4—排气阀 5—含有可视窗的可变体积反应器
6—反应样品 7—温度循环控制器 8—压力测量装置

泡沫在反应器内部的一个玻璃管 ($\phi 15\text{mm} \times 50\text{mm}$) 内制备, 有助于已发泡样品的除去。聚 ε -己内酯被放置在管子中, 和管子一起放入反应器中。密闭的反应器在槽中预加热到设置温度, 用二氧化碳冲洗几分钟, 微孔被填充到目标压力。在这个压力下, 树脂以指定的时间暴露在超临界 CO_2 中。最后, 反应器的阀门被打开, 压力释放到大气中。降压的时间要记录下来, 目的是为了分析降压时间对最终产物的影响。体系保持在压力为零的状态大约 30min, 目的是使发泡完全。

对得到的泡沫进行表征以确定它们的密度、孔径和微孔形状。密度由一个盖子上带有毛细管的密度瓶来测定。室温下, 用分析天平 (精确度为 $\pm 0.001\text{g}$) 测量装满蒸馏水的瓶重, 接着将样品加入瓶中, 这样与样品同样体积的水沿着毛细管上溢。装有水和样品的瓶子再次称重。样品的密度由下式计算:

$$\rho = \frac{w_1 \rho_0}{w_1 + w_2 - w_3} \quad (18.1)$$

式中, ρ = 样品密度; ρ_0 = 水的密度; w_1 = 样品重量; w_2 = 装满水的瓶重; w_3 = 装有水和样品的瓶重。

发泡样品的微孔结构使用 AMRAY-1000B 扫描电镜 (SEM) 来研究。样品通过在液氮中冷冻制备, 使表面断裂, 通过碳和金溅射涂层, 形成厚度大约为 10nm 的一层。每个样品的孔径通过 8 次直径测量, 取其平均值作为小孔直径。

在一个特别的过程条件下 (40°C , 10MPa), 使用 Berens 的方法研究了二氧化碳在聚 ε -己内酯中的解吸动力学^[22-24]。通过这些测试, 计算了平均的质量增加, 将结果与解吸时间的平方根进行绘图。如图 18.3 所示, 增重与解吸时间平方根的非线性关系说明, Fickian 的理论不能用来解释这些解吸数据。如果用解吸数据与解吸数据的自然对数进行绘图, 如图

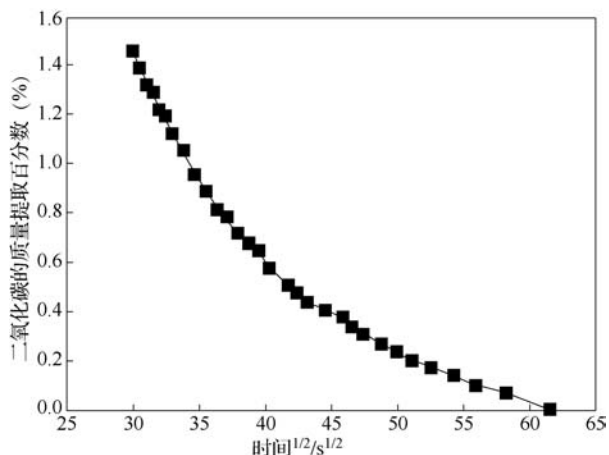


图 18.3 吸附时间的均方根与二氧化碳的提取质量关系图
(注: 温度为 40°C , 压力为 10MPa , 饱和时间为 3h)

18.4 所示, 得到了一个更好的质量变化对时间对数的线性关系。

因为微孔的增长是通过抑制玻璃化转变温度 (T_g), 但利用的是稀释剂效应而不是加热聚合物到一个高于正常玻璃化转变温度的温度 (T), 所以发泡的驱动力仍然是温度差 ($T - T_g$), 通过改变二氧化碳压力改变玻璃化转变温度从而控制温度差。由于从平衡溶液状态突然降压导致的过饱和引发了成核作用, 核会一直增长到聚合物在低压下玻璃化。

扫描电镜的观察结果显示，聚 ϵ -己内酯泡沫具有典型的皮芯结构。平均微孔尺寸大于 $30\mu\text{m}$ 。造成这种现象的原因在于成核过程中出现的障碍力很小，因为聚 ϵ -己内酯在这些实验条件下处于橡胶态。另一个可能的解释是，因为聚 ϵ -己内酯样品被放置在玻璃管中，发泡扩散行为被玻璃管的长径比所限制。图 18.5 展示了已发泡的聚 ϵ -己内酯的扫描电镜的横切面和纵切面的显微照片。我们很容易推断出，与微孔在长度方向上的完全生长相比，因为管子的空间限制，在成核过程中发泡不能在直径方向自由生长。

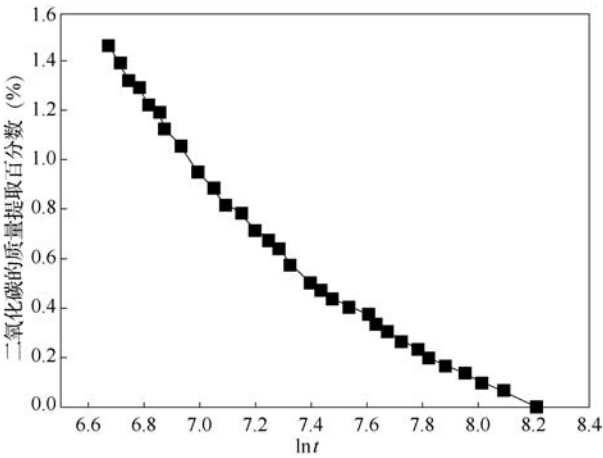


图 18.4 吸附时间的自然对数与二氧化碳的提取质量关系图
(注：温度为 40°C ，压力为 10MPa ，饱和时间为 3h)

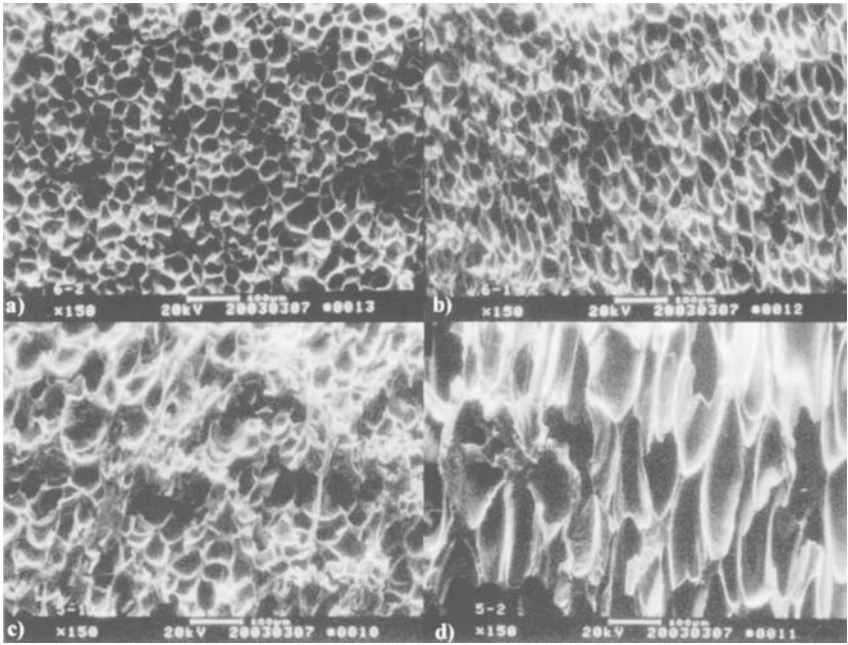


图 18.5 PCL 泡沫的横切和纵切 SEM 图

a) 纵切面，压力为 16MPa b) 横切面，压力为 16MPa c) 纵切面，压力为 15MPa d) 横切面，压力为 15MPa
(注：温度为 40°C ，饱和时间为 3h ，放大倍数为 $150\times$)

18.3 生产条件对泡沫塑料微孔的影响

18.3.1 温度对泡沫结构的影响

除了超临界流体 (SCF) 的优点, 如液体状密度使它的溶解性比气体高出几个数量级, 气体状粘度使它具有较高的扩散速率。在先前的研究中, 二氧化碳的增塑效应对底物玻璃化转化温度的抑制也对聚合物材料非常重要。然而在这项工作中, 因为聚 ϵ -己内酯的低玻璃化转化温度 (-60°C), 塑化并不能成为一个关键因素。在温度低于 35°C 时, 泡沫材料也能通过长时间 (24h) 制备得到, 然而, 粗产品聚 ϵ -己内酯和发泡聚 ϵ -己内酯整体形状变化并不显著。当温度升高 (高于 40°C), 饱和压力稳定在 10MPa, 样品与二氧化碳饱和后融化, 得到的发泡材料会产生更大的膨胀。

图 18.6 显示了在 10MPa 压力下温度对于体积密度的影响。可以看到, 在 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内, 体积密度随着温度上升而增加。这种现象可以解释为, 根据亨利定律, 二氧化碳的溶解性和粘度将会下降, 然而聚合物的粘度将会同时减小, 分子内和分子间力将会随着材料变软而下降, 因此样品在 40°C 和 8MPa 的低压下饱和一段时间。如果实验温度低于 35°C , 需要较高的压力 (16MPa), 以及更长的时间。如果体系被加热到 45°C 或者更高, 发泡的直径可以在降压时尺寸生长到 1cm, 然而由于壁的重量, 这些小孔会塌陷。如图 18.7 所示, 在 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内, 微孔尺寸随着饱和温度的增长而增长; 当温度高于 55°C , 微孔尺寸开始随温度升高而降低。

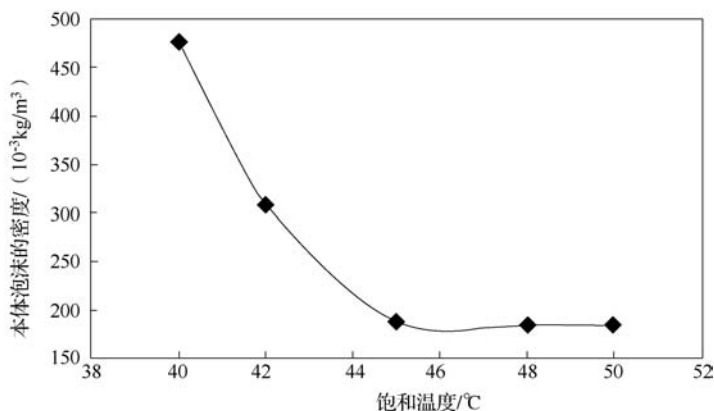


图 18.6 饱和温度和饱和泡沫密度的关系图

(注: 压力为 10MPa, 饱和时间为 3h)

这种独特的性质为超临界二氧化碳辅助发泡新应用指明了一个十分具有价值的应用方向: 当产品内部或外部的尺寸受到紧密限制 (如人造皮肤和骨骼等), 毛坯可以首先成型, 在低温下发泡; 当产品没有严格的几何限制时 (如给药系统、药物容器等), 超临界二氧化碳辅助发泡可以在相对较高的温度下进行。

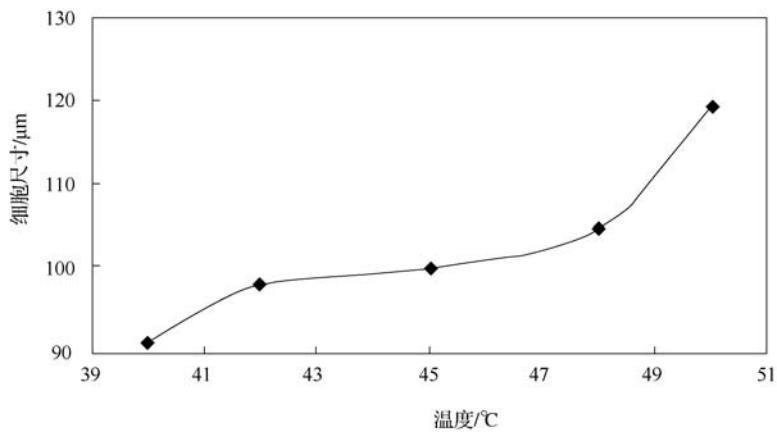


图 18.7 温度对细胞尺寸的影响
(注：压力为10MPa，饱和时间为3h)

18.3.2 压力对泡沫结构的影响

在 40℃ 的条件下研究人员仔细研究了饱和压力对于发泡结构的影响，实验结果如图 18.8 和图 18.9 所示。图 18.8 是聚 ϵ -己内酯泡沫在不同压力下横切面和纵

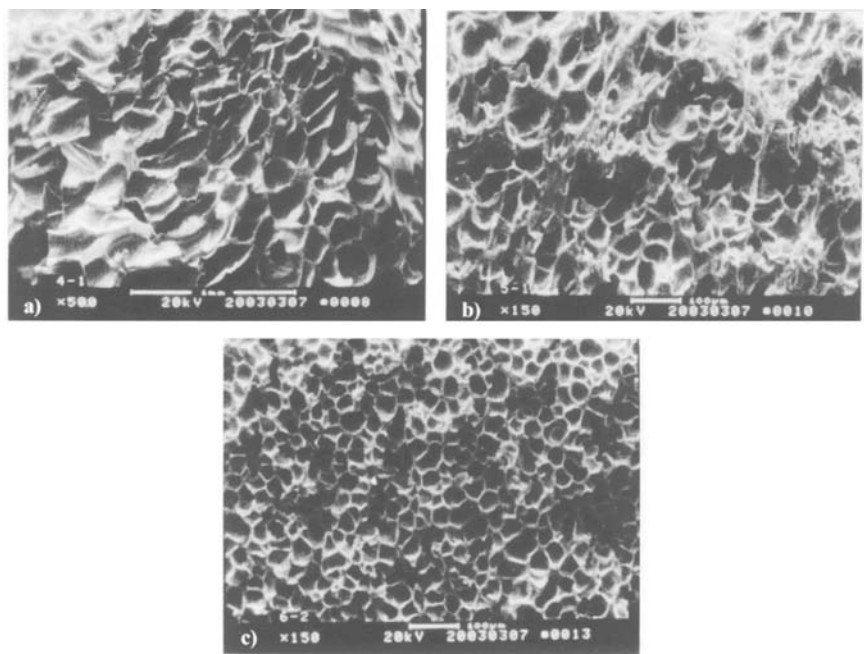


图 18.8 不同饱和压力下形成的 PCL 泡沫的纵切 SEM 图
a) 压力为 14MPa b) 压力为 15MPa c) 压力为 16MPa
(注：温度为 40℃，饱和时间为 3h，放大倍数为 150/50)

切面的 SEM 图, 与此相对应的微孔尺寸如图 18.9 所示。可以看出, 微孔尺寸首先随着饱和压力从 8MPa 到 14MPa 增长, 然后从 14MPa 到 16MPa 急剧下降。根据均匀成核理论, 当压力下降的幅度变大, 成核作用的能垒下降, 导致一定体积中更多微孔成核。因此平均微孔尺寸随着饱和压力从 14MPa 到 16MPa 的增大而变小, 该均匀成核理论也被 Beckman 证实^[9]。在更低的压力范围内, 压力释放梯度小于较高饱和压力范围 (14 ~ 16MPa), 与成核作用的能垒相比, 释放梯度的影响是很小的。同时, 体系中液体密度和二氧化碳的量是关键性的, 因此在高压下饱和聚 ϵ -己内酯熔体中会形成更大的二氧化碳泡, 而不是在低压情况下形成更大的二氧化碳泡。

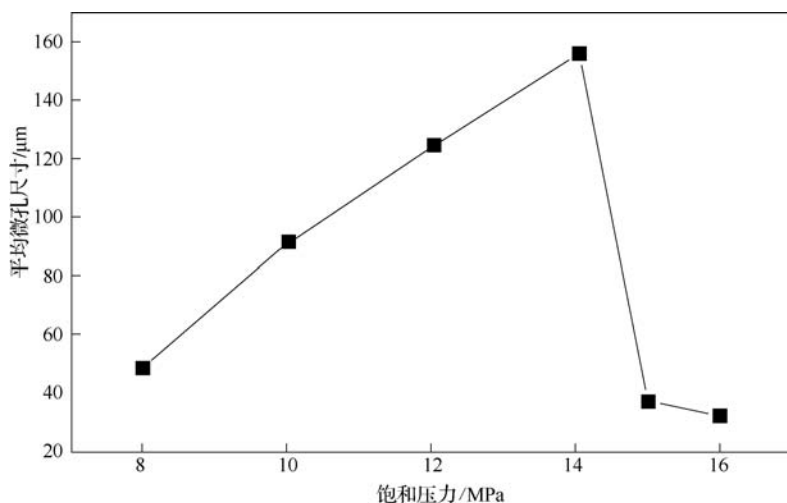


图 18.9 饱和压力与平均微孔尺寸的关系图

(注: 温度为 40℃, 饱和时间为 3h)

18.3.3 饱和时间对泡沫结构的影响

饱和时间对泡沫材料结构的影响是在特定压力 (10MPa) 和温度 (40℃) 下研究的。实验结果如图 18.10 所示, 1.5 ~ 3h 的开始阶段平均微孔尺寸发生细微变化, 3 ~ 4h 微孔尺寸急剧增大, 4 ~ 8h 急剧变小。值得注意的是, 饱和时间表示了聚 ϵ -己内酯样品在压力骤降之前暴露在高压二氧化碳中的时间, 与压力降低速率无关, 而压力降低速率控制了成核和生长的时间阶段。虽然压力骤降是得到泡沫结构的关键因素, 但是研究表明, 饱和时间同样对泡沫结构有作用。Beckman^[9]也报道过类似的现象, 过长时间地暴露在高压二氧化碳中会导致聚合物对二氧化碳更多的吸收。在这里所描述的工作中, 对于平均微孔尺寸 (图 18.10), 是通过 SEM 图测量收集样品中间区域的信息, 这样整个样品厚度

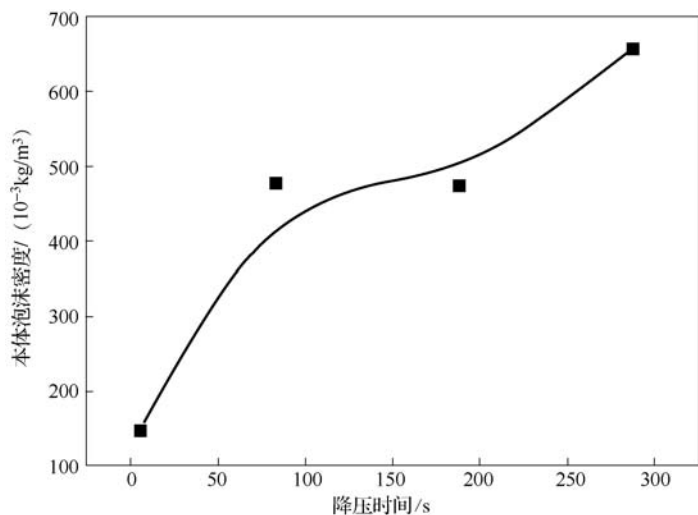


图 18.10 卸压时间与本体泡沫密度的关系图

(注：温度为 40°C ，压力为 10MPa ，饱和时间为 2h)

的浓度梯度的影响就被排除了。所以，在微孔尺寸的计算中仅考虑了饱和时间对于泡沫结构的影响。

需要说明的是，在一个特定温度下，饱和压力（图 18.9）和饱和时间（图 18.10）的微孔尺寸都有一个峰值。当压力变小或者饱和时间变短，增加压力或者时间变长会使扩散进入聚 ε -己内酯中的二氧化碳量增加，结果造成更大的微孔。然而，对于所有的材料都有一个熔融强度的限制，将会有一个材料能够产生的最大发泡尺寸。在最大尺寸以上，泡将会塌陷。最大尺寸取决于几个因素，如温度、压力和加工过程中材料的物理化学变化（交联或降解）。

由实验结果可以看出，聚合物熔体都存在一个可以得到最大膨胀率的最佳温度。因为高压和较长的饱和时间都会使玻璃化转变温度降低，对控制温度也有同样的影响，研究温度对膨胀和微孔结构的影响是十分重要的。图 18.11 所示为各种温度下的发泡过程示意图。当温度很低（低于 35°C ）时，二氧化碳扩散到聚合物中的速率非常低，因此聚合物基本上不会发泡。甚至在较长的饱和时间下，当吸收了足够的二氧化碳后，发泡产品也会一致地熔融破裂。这种现象也可以在挤压发泡中观察到^[25]。当温度太高（高于 55°C ）时，泡沫开始在膨胀中透过热的表层逃离。体积密度和微孔尺寸虽然并不直接相关但也有着密切的关系，体积密度和微孔尺寸都有一个最大值，体积膨胀是在某一特定饱和时间条件下压力和温度的函数。当温度低于 30°C ，微孔尺寸非常小，体积密度很大，以此或许可以推测出随着温度升高和饱和时间延长，微孔尺寸将会变大，而体积密度会下降。

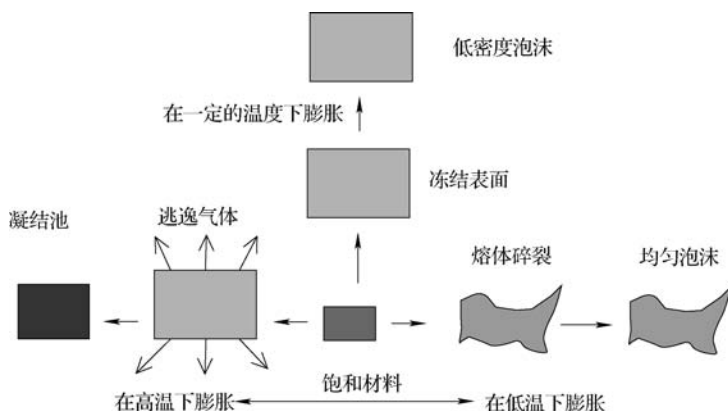


图 18.11 各种温度下的发泡过程示意图

18.3.4 降压速率对泡沫结构的影响

在不同降压速率时分别进行了一系列 40°C 和 10MPa 条件下的实验。实验结果如图 18.12 所示，说明泡沫体积密度随着降压时间的增加而增加。可以推导出，延长降压时间保证了微孔有更多的时间向固定点收缩，这样就使泡沫体积减小，因此体积密度随着降压时间的增加而增大。

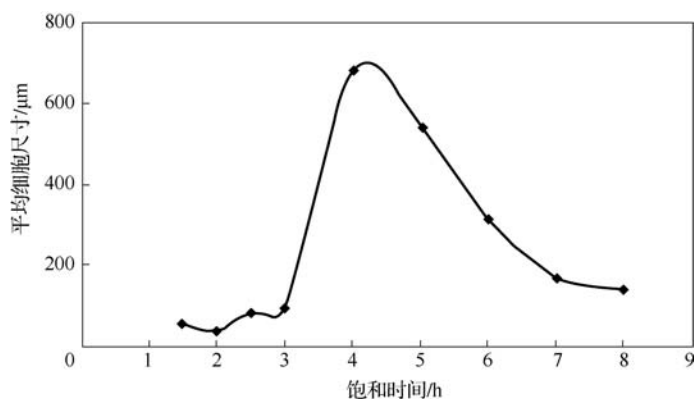


图 18.12 饱和时间与平均细胞尺寸的关系图

（注：温度为 40°C ，压力为 10MPa ）

既然微结构会影响材料的行为，那么就有必要控制决定泡沫中微孔尺寸和尺寸分布的成核步骤。用于研究成核过程的模型分为均相成核和非均相成核。均相成核模型^[17,26,27]建立在化学成核理论上，简单来说，该理论关注于得到活化能以上非稳定的一类发泡相，活化能是由相平衡和表面张力确定的。均相成核模型被用于解释可以忽略的成核速率，直到大约 $5000\text{lb}/\text{in}^2$ (34.5MPa) 的气体饱和压

力。然而,真正的均相成核是一个很难被影响的现象,即使在实验室中使用温度变化的方法。而且,均相成核本质上是一个无规的过程,并不被认为是发泡机理。Kumar 和 Suh^[28]得出结论,在聚苯乙烯中的微孔成核现象并不能用均相化学成核理论来很好地解释。

Kweeder 等^[8]提出了并不充分的简单成核理论,假设系统中有一定数量的预制微孔洞的存在,在它们周围发生成核。一些非均相成核理论被发展出来并得到了可控、预期的成核机理和微结构^[8,9,29]。然而,该原理的使用和模型化需要对非均相成核引入很好的解释,与实验数据相一致很大程度上依赖于物理体系如何与模型假设一致。Campbell 等^[8,29]使用了一个模型来预测非均相成核,以此研究热和压力的变动情况对聚碳酸酯和聚苯乙烯体系的微观结构损伤的影响。结果显示,样品在低压下迅速冷却后明显地表现出更多微观裂纹。

在常温、变压过程下,Beckman 等^[9]已经证明经典的成核理论可以用来描述高压条件下的成核。在这种常温、变压过程中,聚合物样品在足够长的时间内被超临界二氧化碳膨胀起来,保证被聚合物所吸收的液体量处于平衡中。被吸收的超临界二氧化碳的量足以将聚合物的玻璃化转变温度降低到室温,产生即使浓缩以后也是液体的聚合物溶液。在常温下迅速降压使微孔产生,并驱动体系在微结构上向玻璃化——冰冻转变。因为进行的过程中二氧化碳的压力大大高于聚合物在工作温度下塑化所需要的压力,体系是均匀的液体状态,因此已经证明,经典的成核理论可以用于描述任何条件下的成核行为,均匀成核理论也可以用来研究 PMMA 的成核。

18.4 聚己内酯泡沫塑料的结晶度

开发微孔泡沫的主要目的是研究它们在药物方面的潜在应用,例如作为持续药物释放的容器,以及作为人造皮肤和骨骼的原材料。除了其本身与人体的生物相容性,在应用阶段的稳定性和生物降解性也同样重要。之前的研究证明,相对分子质量和结晶度是影响聚 ϵ -己内酯可生物降解的主要因素^[30,31],聚 ϵ -己内酯的非晶态部分在生物环境中先于结晶部分降解^[32,33]。XRD 和 DSC 可以用来研究未处理聚 ϵ -己内酯和发泡聚 ϵ -己内酯的结晶度。

X 射线衍射 (XRD) 测试是在 Bruker D8 衍射仪上进行的,在 40kV、40mA、Cu K α 辐射下操作,辐射由一个石墨样品单色仪产生。 2θ 角在 12° 和 45° 之间的衍射谱被记录下来。样品的非晶态区域由一个高斯近似拟合,如图 18.13 所示,并用 Gaussian 曲线估算样品。非晶态区域的面积从衍射谱的总面积中减去,得到所要研究的材料结晶度的百分数。未处理聚 ϵ -己内酯和发泡聚 ϵ -己内酯的 XRD 结果如图 18.14 所示,数据总结如表 18.1 所示。XRD 结果显示,对于两个发泡体系,结晶度都明显增加(相对于未处理聚 ϵ -己内酯),对于发泡聚 ϵ -己内酯 1 (在 10MPa 下处理 2h) 和发泡聚 ϵ -己内酯 2 (在 15MPa 下处理 3h) 结晶度分别增加了 42.00% 和 42.86%。

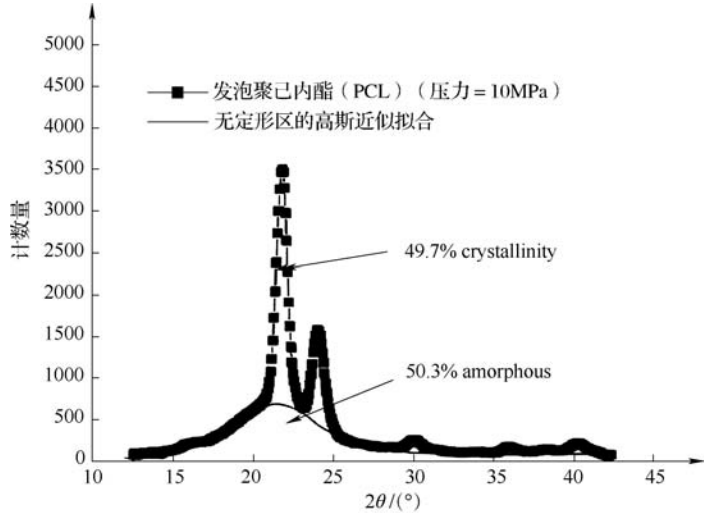


图 18.13 泡沫 PCL 的 XRD 衍射图

通过 XRD 测得的这些材料的结晶度与由 DSC 得到的数据具有良好的一致性。采用 Pekin-Elmer Pyris-1 DSC，带有内冷却介质 (Intracooler 1P)，使用氮气吹洗剂，铟和锌的熔点、焓被用于温度和热容计算，样品以 10℃/min 的速度从 20℃ 加热到 100℃，测量这个过程的热容，以此来衡量结晶度。发泡样品从 100℃ 冷却下来，再次在同样的条件下加热，以确保发泡对于结晶度的影响。相对结晶度的变化可以由下式计算：

$$X = \frac{H_x}{H_v} \times 100\% \quad (18.2)$$

式中， H_x 是发泡样品的热容， H_v 是未处理聚 ε-己内酯材料的热容。

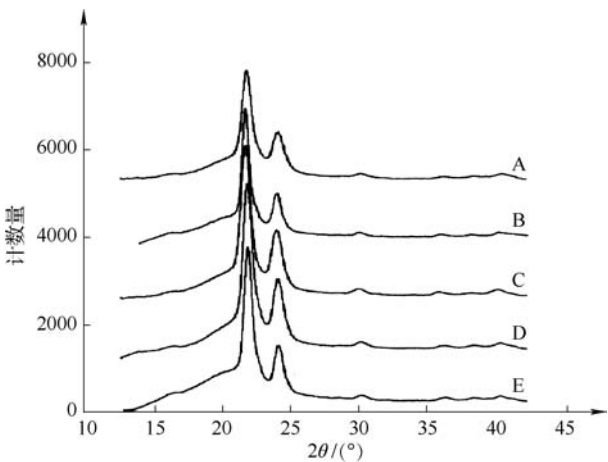


图 18.14 XRD 衍射图

A—原始 PCL B—快速淬火的原始 PCL 熔体 C—泡沫 PCL (压力为 10MPa) D—泡沫 PCL (压力为 15MPa) E—二次熔融和淬火的泡沫 PCL (压力为 15MPa)

表 18.1 泡沫对各种 PCL 结晶过程影响的 XRD 数据

样 品	结晶度 (%)	结晶度变化 (%)
直接使用的原始聚 ε-己内酯 (PCL)	42.0	—
二次熔融和淬火后的聚己内酯 (PCL)	35.0	—

(续)

样 品	结晶度 (%)	结晶度变化 (%)
发泡聚己内酯 (PCL)-1	49.7	+42.00
发泡聚 ϵ -己内酯 (PCL)-2	50.0	+42.86
二次熔融体-2	30.7	—

注：PCL 在 40℃ 下进行发泡成型，PCL-1 在 10MPa 的压力下处理 2h，PCL-2 在 15MPa 的压力下处理 3h。

图 18.15 给出了未处理聚 ϵ -己内酯和发泡聚 ϵ -己内酯（发泡聚 ϵ -己内酯 -1，在 40℃、10MPa 下处理 2h）的 DSC 曲线。可以看到，经过超临界二氧化碳发泡后，起始温度和熔点都上升了。这充分说明，晶体结构已经改变，或者晶体片晶的厚度已经增加了。结晶度的详细结果如表 18.2 所示。表中的数据清楚地说明发泡后相对结晶度明显增加。结晶度的增加可以归因于发泡过程中聚合物链的取向^[34,35]。

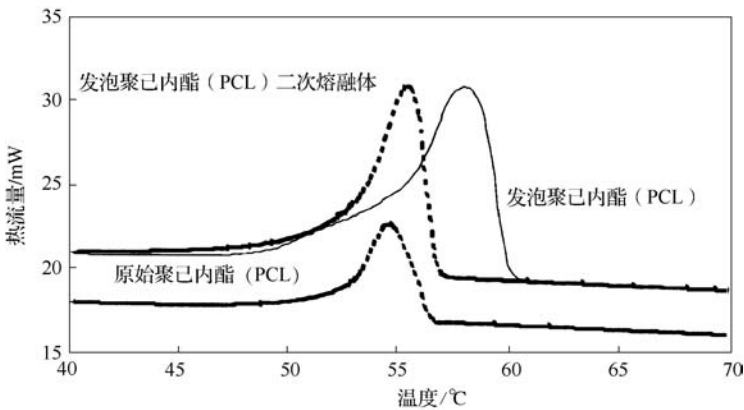


图 18.15 原始和泡沫 PCL 的 DSC 曲线
(注：温度为 40℃，压力为 10MPa，饱和时间为 2h)

表 18.2 SC 二氧化碳处理对聚己内酯 (PCL) 的热性能的影响

样 品	熔融起始温度/℃	熔融温度/℃	热容/(J/g)	结晶度变化 (%)
原始聚 ϵ -己内酯 (PCL)	52.19	54.28	41.68	—
发泡聚 ϵ -己内酯 (PCL)-1	54.36	57.80	60.80	+45.87
二次熔融体-1	52.36	55.10	43.65	
发泡聚 ϵ -己内酯 (PCL)-2	55.43	59.30	61.60	+47.98
二次熔融体-2	52.23	54.60	43.73	

18.5 总结

聚 ϵ -己内酯泡沫可以在超临界二氧化碳中制备。对影响发泡结构的各种不同因

素进行的详细研究表明, 存在一个使每个聚合物熔体达到最大膨胀率的最佳温度。因为高压和较长的饱和时间都能降低玻璃化转变温度, 实际上与控制温度效果相同, 量化温度对于膨胀和微孔结构的影响非常重要。研究还发现了体积密度和微孔尺寸的最大点, 在某一饱和时间下, 体积膨胀是压力和温度的函数。当温度低于 30℃, 微孔尺寸很小, 体积密度变大。一般来说, 如果温度和饱和时间都增大, 微孔尺寸将会增大, 而体积密度会下降。

在某一特定温度下, 对于饱和压力和饱和时间, 微孔尺寸出现了峰值。当压力较低或者饱和时间变短, 压力增大或时间延长, 会造成扩散进入聚 ϵ -己内酯的二氧化碳量增多, 从而造成更大的微孔。然而, 所有材料的熔体强度都有一个限度, 因此将会存在一个材料能产生的最大气泡尺寸。若高于这个最大尺寸, 形成的泡将会破裂。

在常温变压过程中, 已经证实经典的成核理论可以用于描述高压条件下的成核过程。在这种常温变压过程中, 通过一个足够长的时间段里聚 ϵ -己内酯被超临界二氧化碳膨胀, 保证被聚合物吸收的液体处于平衡量。吸收的超临界二氧化碳的量足以将聚合物的玻璃化转变温度降低到室温以下, 产生浓缩的聚合物溶液。在常温下急剧降压会产生微孔, 也会驱动系统在微结构上玻璃化、结晶。因为这个过程是在二氧化碳压力远高于工作温度时聚合物塑化所需压力下进行的, 体系处于均匀液体状态。因此证明, 经典成核理论可以用于解释在这些条件下的成核行为。

由 XRD 和 DSC 结果证明, 聚 ϵ -己内酯的结晶性在发泡后显著增加。这对于改善其生物降解性能很有希望, 因为早先的研究发现, 结晶性是影响聚 ϵ -己内酯生物降解的主导因素之一^[30,31]。而且, 了解由超临界二氧化碳产生的微孔聚 ϵ -己内酯泡沫的结构性质关系的复杂本质, 对于控制它的形成以及开发它在医药及其他高性能领域的潜在应用十分重要。

18.6 参考文献

- [1] Klempner D and Frisch K C, *Handbook of Polymeric Foams and foam Technology*, Hanser, New York, 1991.
- [2] Throne J, *Science and Technology of Polymer Process*, Suh N P and Sung N eds, pp. 77-131, MIT Press, Cambridge, Mass, 1979.
- [3] McHugh M A and Krukoni V J, *Supercritical Fluid Extraction*, Butterworths, Stoneham, Mass. 1986.
- [4] Aubert J H and Clough R L, 'Low density microcellular polystyrene foams', *Polymer*, 1985, 26, 047.
- [5] Young A T, 'Polymer-Solvent Phase Separation as a Route to Low Density, Microcellular Plastic Foams', *J. Cell. Plast.*, 1987, 23, 55.
- [6] Kumar V and Weller J E, 'Microcellular polycarbonate - Part I: experiments on bubble nucleation and growth', *SPE ANTEC Tech. Papers* 1991, 37, 1401.
- [7] Kumar V and Van Der Wel M M, 'Microcellular polycarbonate - Part I: characterization of tensile modulus', *SPE ANTEC Tech. Papers* 1991, 37, 1406.

- [8] Kweeder J A, Ramesh N S, Campbell G A and Rasmussen D H, 'The Nucleation of microcellular polystyrene foam', *SPE ANTEC Tech. Papers* 1991, 37, 1398.
- [9] Goel S K and Beckman E J, 'Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. I: Effect of Pressure and Temperature on Nucleation', *Polym. Eng. Sci.*, 1994, 34, 1137.
- [10] Goel S K and Beckman E J, 'Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxide. II: Cell Growth and Skin Formation', *Polym. Eng. Sci.*, 1994, 34, 1148.
- [11] Baldwin D F, Park C B and Suh N P, 'A Microcellular Processing Study of Poly(ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semi-Crystalline States: Part I Microcell Nucleation', *Polym Eng. Sci.*, 1996, 36, 1437.
- [12] Baldwin D F, Park C B and Suh N P, 'A Microcellular Processing Study of Poly(ethylene Terephthalate) in the Amorphous and Semi-Crystalline States: Part II Cell Growth and Process Design', *Polym Eng. Sci.* 1996 36, 1446.
- [13] Arora K A, Lesser A J and McCarthy T J, 'Compressive Behaviour of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide', *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38, 2055).
- [14] Taylor L T, *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [15] Ramesh N S, Rasmussen D H and Campbell G A, 'Nucleation and Experimental Studies of Bubble Growth during the Microcellular Foaming Process', *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 31, 1657.
- [16] Colton J S and Suh N P, 'The nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations', *Polym. Eng. Sci.*, 1987, 27, 485.
- [17] Pitt C G, Marks T A and Schindler A, 'Biodegradable Drug Delivery Systems Based upon Aliphatic Polyesters: Application to Contraceptives and Narcotic Antagonists', in *Controlled Release of Bioactive Materials*, R Baker (ed.) Academic Press, New York, 1980.
- [18] Vert M., 'Biomedical polymers from chiral lactides and functional lactones: properties and applications', *Makromol.Chem., Macromol. Symp.*, 1986, 6, 109.
- [19] Gogolewski S and Pennings A., "Biodegradable Materials of Polyactides, Porous Biomedical Materials Based on Mixtures of Polyactides and Polyurethanes", *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1982, 3, 839.
- [20] Popove V K, Mandel F S and Howdle S M, 'Supercritical fluid assisted production of synthetic bone composites', in *Proceedings of the 5th meeting on supercritical fluids*, Nice, France, 1998.
- [21] Sparacio D and Beckman E J, 'Generation of microcellular biodegradable polymers in supercritical carbon dioxide' *Polym. Preprint*, 1997, 2, 422.
- [22] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer E W and Kunig F W, 'Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives in to polymers', *J. App. Polym. Sci.*, 1992, 46, 231-242.
- [23] Liang M T and Wang C M, 'Production of Engineering Plastics Foams by Supercritical CO₂', *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39, 4622.
- [24] Liang M T and Wang C M, 'Production of very low density microcellular polypropylene by supercritical carbon dioxide', in *Proceedings of the 6th meeting on supercritical fluids*, Nottingham, United Kingdom, 1999.
- [25] Park C B, Behravest A H and Venter R D, 'Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂' *Polym. Eng. Sci.*, 1989, 38 (11), 1812-1823.
- [26] Martini J E, Waldman F and Suh N P, 'The Production and Analysis of Microcellular Thermoplastic Foams', *Processing of SPE ANTEC-82*, 1982, 28, 674.

- [27] Youn J R and Suh N P, 'Processing of Microcellular Polyester Composites', *Polymer Composites*, 1985, 6, 175.
- [28] Kumar V and Suh N P, *Proceedings of ANTEC-88*, 1988, 715-718.
- [29] Adams M E, Campbell G A and Cohen A, 'Thermal-stress induced damage in thermoplastic matrix materials for advanced composites', *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 31 (18): 1337-1343.
- [30] Berens A R, Huvar G S, Korsmeyer R W and Kunig F W, 'Application of compressed carbon dioxide in the incorporation of additives into polymers', *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 46, 231.
- [31] Berens A R and Huvar G S, '*Supercritical Fluid Science and Technology*', Johnston K P, Penniger J M L (eds). ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, Washington, DC (1989).
- [32] Benedict C V, Cameron J A and Huang S J, 'Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast' *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, 28, 335.
- [33] Field R D, Rodriguez F and Finn R K, 'Microbial degradation of polyesters: Polycaprolactone degraded by *P. pullulans*' *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 3571.
- [34] Nadella H P, Spruiell J E and White J L, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 18, 2539.
- [35] Yu L, Shanks R A and Starchurski Z H, 'Kinetics of polymer crystallization;', *Polym. in Progress*, 1995, 20, 651-702.

第 19 章 生物降解聚合物在农业中的应用

S Guilbert, Ensa M, Inra, France, P Feuilloy, Cemagref, France,
H Bewa, Ademe, France and V Bellon-maurel, Cemagref, France

19.1 前言

自 1950 年以来,塑料制品在农业上的使用量激增。在 1990 ~ 1999 年间,全世界的消耗量增长了 62%,而从 1985 年到 2003 年更是增长了 185%,总量高达 2850000t (Jouet, 2003),而这些消耗只占了全球塑料消耗的 4%。

以上所使用的这些塑料产生了与它们体积大致相当或数量更大的废品。这些废品对于农民来说很难处理,处理这些塑料垃圾必须遵守一些义务:

1) 法律责任:欧洲颁布了一些条文来管理垃圾的处理。最重要的是法令 75/442 (1975),后来修正为法令 91/156 (1991),两个法令都旨在管理垃圾的处理(回收或者焚烧回收能量)。在法国,禁止露天焚烧和填埋,只允许堆肥化处理。

2) 技术责任:作为地膜或地管道膜的塑料很脏(膜上有 70% 的泥土),因此收集、运输和清洗对于农民或者相关公司来说成本很高。

3) 环境责任:现在农民都非常关心塑料对于环境的影响。塑料产生了看得见的污染、物理性污染(阻碍机器)以及对于食草动物的极大潜在危害性,但农民并不想为环境污染承担责任。

这种情况导致了一种对于农业塑料处理的僵局。解决该问题的一个方法是使用生物降解塑料。这种材料在自然界中存在(淀粉、纤维素和蛋白质等),也可以使用生物技术(发酵)制造,或者通过石油产品来合成。除了生物降解性能,这些材料还具有如下优点:

1) 它们可以再回收、焚烧和堆肥。

2) 它们一般由农业产物制造,这样为农民提供了一个多样化的、崭新的市场。

3) 它们的能量平衡为正值:一个使用周期需要的能量为聚烯烃的 1/4 ~ 1/5,因此限制了二氧化碳的排放。

在农业中,地膜、低隧道膜和一些附属品(夹子、麻绳等)都很难清除。如果用生物降解材料取代它们,就可以把这些废品在农场里堆肥或者直接丢弃在土壤中自行降解。这种情况下,农民就不需要去收集、运输或者付钱来清理它们。经过调查发现,在农业以及一些其他相关领域,有 15% 的塑料市场已经被生物降解材料所取代。

生物降解材料的技术、应用和市场都在快速发展。生物技术和基因工程将会加入生物降解材料的设计和生,与聚烯烃材料进行竞争,甚至能实现比聚烯烃材料更低

的生产成本。以天然纤维（亚麻、大麻、纸等）为基础的材料同样具有应用前景。

19.2 农业应用材料

19.2.1 农业中的主要应用

因为价格高昂，生物降解塑料的实际应用仅仅是在某些特殊情况下，考虑到环境问题时才产生了商业化。松散填充的包装和堆肥袋是两种主要的终端应用，占据了 2003 年市场需求的 60%，在农业领域中的应用预计会在不久的将来占据主导地位。生物降解塑料的应用可以被归为以下几类（Guilbert，1999）：

- 1) 塑料被用于堆肥或再回收（在这种应用方面再利用或有效回收存在困难）。
 - 2) 在自然环境中使用的塑料（在这种应用方面回收不具有经济性或者实际可行性）。
 - 3) 特种塑料（在这个具有特殊特征的领域，生物降解塑料具有更佳的性质）。
- 其中，后两类应用与农业用材料相关。农业中的主要应用如表 19.1 所示（Guilbert，1999）。

表 19.1 生物塑料在农业中的主要应用

自然环境中所用到的塑料（未被覆盖）	
生物降解、可溶性、渔农业的控制释放材料	覆膜塑料、香蕉种植薄膜、绳索、苗圃水壶等；肥料或农用化学品的控制释放材料；用于种植业的高水保留量材料
农业工程	可水溶性香袋、用于肥料或农用化学品的生物降解容器；鱼线或渔网等；山体或海洋的护岸；林木的保护带或保护网等
专业助剂或材料	
可食用性薄膜/涂料	薄膜、无纺组织等；内层阻隔材料；表面涂料；活性表面层
控制释放体系的基质	速干水溶性香袋、助剂或农用化学品的配方等
高吸水性材料	肥料、农用化学品、助剂等的缓慢释放体系；沙漠植物的种植材料等

在上述农业应用中，地膜是生物降解材料的主要应用（Feuilloley，1999）。地膜是一种现在普遍被接受的种植方法，在土壤上覆盖一层保护薄膜的目的是改善栽培条件，具体如下：

- 1) 防止杂草生长，降低除草的成本。
 - 2) 限制水分蒸发。
 - 3) 防止植物病害。
 - 4) 保持水果和蔬菜清洁。
 - 5) 保护土壤，抵抗大雨、腐蚀、喷溅、冲刷、压紧等情况。
 - 6) 保持土壤温度，促进植物早熟（反季节作物）。
 - 7) 通过使用白色膜提高亮度（对于草莓、葡萄园等）。
- 在农业中的另一个应用是地管道技术。这些地管道的直径大约 1m，为了通过温

室效应加强覆盖膜的作用而设置在膜上。它们由透明塑料制作，由拱形支架固定在土壤表面。这些低隧道的作用与温室类似。甜瓜一般在这种结构下栽培。2003 年 (Jouet, 2003) 全世界范围内以上这些应用，地膜占了 12860000 ha (670000t 塑料)，低隧道占了 900000 ha (170000t 塑料)。

第三种应用与覆盖膜类似，即用于直接覆盖。这些膜直接盖在顶棚上用来防止气象灾害 (如暴风雨、冰雹和霜冻等) 的危害，同时也可以抵御害虫侵害。对于生物降解材料制作的直接覆盖膜还在进行测试，这方面的应用在全世界达到了 105000 ha (48000t 塑料)。

最后一种应用是关于一些附件产品，如干草或秸秆打捆用的绳子，用于连接温室下栽培植株 (番茄、黄瓜等) 的绳子和夹子，以及网、袋子、种植盆等。目前，全世界塑料绳的消耗是 195000t。对于温室里使用的这些附件产品，消耗量大约为 600 kg/ha。生物降解捆扎绳和栽培盆作为商品一直在生产和使用。未来其他方面的应用将会与埋在地下的微灌溉系统和种子、肥料等的包衣材料有关。

为了满足上述农业应用的需求，有两类主要的可生物降解材料可以使用。一类为纤维性材料，如纸和其他非编织性材料。这些纤维材料在市场上非常常见，表现出广泛的功能。它们在使用中的主要限制在于相对较高的价格。生物降解热塑材料或“生物塑料”是第二类，这些材料有多种来源，将会在下节进行介绍。

19.2.2 现有应用材料的来源

合成或者从农业产品、副产品中得到的各种聚合物，都是热塑性生物降解材料、膜和涂层的来源。这些聚合物 (多糖、蛋白质和脂质或聚酯) 可以单独使用或者共混、混合 (图 19.1)。它们可以以各种形式应用 (包括涂层、单层或多层膜、三维构

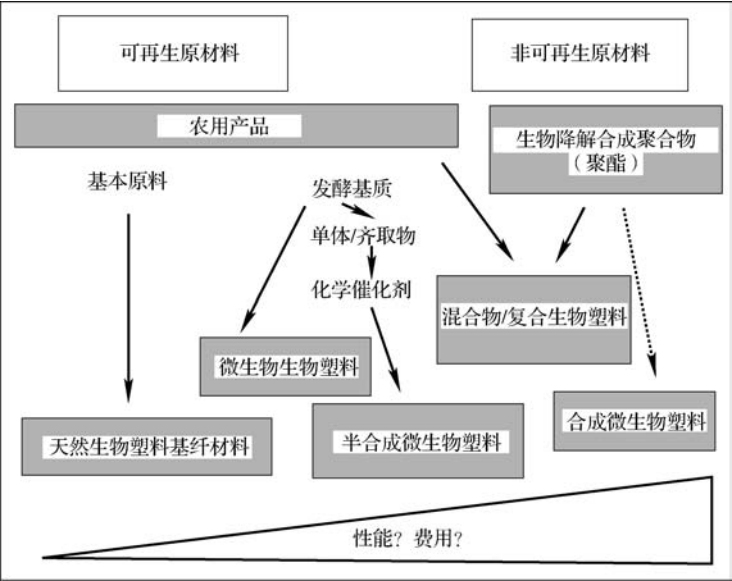


图 19.1 生物降解热塑性塑料材料中的主要聚合物种类

件、简单材料、混合或共混复合材料)。这些从农业聚合物(如农业原材料)中得到的材料可以再生和生物降解(除了进行了大量化学性修饰的情况外),一般对于土壤和环境没有生态毒性。合成生物塑料并非来源于可再生原材料,据报道,它们中的一部分存在生态毒性的问题。传统的“添加剂”塑料(如添加了非生物降解催化剂的聚乙烯)并不属于此类,因为它们能分解成碎片,但根据普遍认同的定义和生物降解标准测试它不具有生物降解。必须指出,使用这三种技术,农业产品可以成为生物塑料的主要来源(Guilbert, 1999),具体如下。

1) 农业生产中的聚合物(多糖或蛋白质)可以通过萃取来最终纯化。它们可以单独使用或者与合成的生物降解聚合物,如聚己内酯或其他合成的生物降解聚酯混合使用(例如热塑性淀粉和聚酯共混物)。

2) 农业产品可以用做发酵底物来生产微生物聚合物(例如聚羟基烷酸酯)。

3) 农业产品(或副产品)可以用做发酵底物来生产可以通过传统化学工艺来聚合的单分子或低聚物(例如用玉米发酵得到的天然乳酸来聚合得到聚乳酸)。

19.2.3 应用材料的配方

生物塑料的配方中必须包含至少一种可以形成基质的成分,以保证有足够的粘连性和连续性。这些聚合物在制备的条件下具有形成晶体或无定型连续结构的性质。只有聚酯、多糖或者蛋白质可以用来制作“材料”。为了改善材料的性质,支撑物上可以覆盖涂层。

基于多种材料基质

淀粉是最常用的农业原材料。淀粉具有廉价、应用范围广和相对容易处理等优点。“全淀粉”生物塑料由热塑性淀粉制备得到,使用标准技术如挤出或注射成型,得到合成聚合物膜。对热塑性蛋白质的使用也进行了研究(Gontard 和 Guilbert, 1994; Guilbert 和 Cuq, 2005),但商业化应用还在研发中。在蛋白质中,牛乳蛋白(如酪蛋白、乳清蛋白)、大豆蛋白和谷物蛋白(如小麦面筋蛋白、玉米醇溶蛋白等)已经被广泛地研究(Gennadios 等, 1994; Guilbert 等, 2002; Redl 等, 2001)。

基于水状胶体的这种材料会逐渐削弱其较强的防水能力,它们的防潮性很差。在某些情况下,水溶性或者对水的敏感性是一项功能性优点,例如制作用来装肥料或农药的可溶性小袋。对于大多数的应用,防水性和隔水性质的改善最为重要。生物材料的化学修饰和特种添加剂(交联剂或增塑剂)的开发适应了所需聚合物的结构。综合这些发展,具有“非单调”的复杂结构和很大潜在功能性质的富含蛋白质的材料将极具发展前景(Cuq 等, 1998)。

以淀粉为主要成分的商业化防水生物塑料是由生物降解聚合物和淀粉的细小颗粒共混制成的。这些材料使用凝胶淀粉(达60%~85%)、亲水性合成聚合物(如乙烯与乙烯基醇的共聚物)和融合剂(Fritz 等, 1994)制成。市场上最重要的淀粉材料是由 Novamont 生产的 Mater-Bi®。

微生物聚合物(如聚3-羟基丁酸-羟基戊酸)是由微生物有机体排出或储存的,

这些微生物由淀粉水解产物或脂类培养基培养。将这些产物从复杂的混合物中进行分离和纯化成本非常高。1999 年, Monsanto 停止了其产品 Biopol® 的商业化。从那以后, 生产量降低, 但一些新的生产商开始进入市场, 如巴西的 Coopeazucar 已经建起了聚羟基烷酸酯的生产和实验工厂。

聚乳酸(和聚乙醇酸)主要由乳酸菌发酵得到乳酸(和乙醇酸)的化学聚合制备。聚乳酸材料的商业化应用在快速增长, 如嘉吉/陶氏化学的 Ecopla® 或三井化学的 Lacea®。合成生物降解聚酯主要由几家化学公司生产, 如巴斯夫(Ecoflex®)、伊士曼化工(Ecostar®)、昭和电工(Bionolle®)和苏威。热塑性生物降解材料有时会掺杂纸、纤维或纤维状材料作为组分以得到最佳性能。

基于其他材料涂层

涂层生物塑料的数量庞大(Guilbert and Cuq, 1998; Cuq et al., 1995)。多糖、蛋白质或脂类材料以多种形式被使用, 包括简单或复合材料、单层或多层膜。

作为材料配方使用的多糖一般与用作稳定剂、增稠剂和胶凝剂的多糖相同。这些多糖有各种不同的来源: 植物多糖如纤维素及其衍生物, 淀粉及其衍生物, 果胶或者阿拉伯木多糖, 海藻胶(如海藻酸钠)或卡拉胶(从海洋植物红藻中提取的天然多糖亲水胶), 微生物多糖如普鲁兰多糖, 黄原胶和结冷胶。许多植物和动物蛋白也已被作为膜和涂层的原材料得到了深入研究, 一般通过表征其所具有的特定功能和性质来研究(Guilbert and Cuq, 2005)。脂类及其衍生物因其良好的抗水性和低成本被广泛使用, 通常使用多糖或者蛋白质作为基质或支撑物。一些改善产品外观和保存方法的应用实例包括对种子用蜡、油或脂肪作为涂层。应用涂层是一种在结构上对某些产品进行增强的简单方法, 能够减少颗粒团聚, 改善产品表面的视觉和触觉特征, 最终改善种子的贮存期限和生物活性。

具有密封性和防潮性的聚合物在许多方面都有重要的应用, 包括控制植株叶子的气体交换, 降低水分与内部空气的交换等。在涂层中保留特殊添加剂(农药、肥料、杀虫剂等)可以得到局限在产品表面的功能响应, 用以改进和控制“表皮环境”。这个概念可以应用于接触肥料或化肥的配方。使用生物塑料形成的基质也将有望应用于批量产品来控制肥料的释放。在两种情况下, 控制化学品的保留和释放是一个控制生物聚合物基质内部质量传输的问题, 也包括了它的生物降解。对材料结构(相对分子质量、交联或者缠结程度、生物降解速率等)的设计是最重要的。

19.2.4 生物降解塑料的生产工艺

对于生物塑料的生产主要有两种工艺方法, 分别如下。

1) “干法”, 例如基于生物聚合物的热塑性的热塑挤出, 在含水量较低的环境下加热到玻璃化转变温度以上进行塑化。

2) “湿法”或浇铸, 是使成膜溶液或分散液变干的方法。

浇铸工艺适用于形成浇铸预制的膜或者直接在产品上进行涂层(Guilber and Cuq, 1998)。该工艺一般适用于种子涂层或制备液体肥料。对基于农用聚合物

材料的加热工艺通常用于合成热塑性聚合物,包括挤出、注射、成型加工等,这样比较节省成本。该工艺也适用于制作柔性膜(例如农业上使用的地膜、包装膜、纸板涂层)或者物体(如生物降解材料),有时用纤维增强(复合型生物塑料)。

材料的特征(多糖、蛋白质、聚酯,无论是否塑化,是否化学修饰,单独使用或者混合使用)和加工过程(膜的浇铸形成溶液、热成型)必须适应于每个特种农用产品和使用环境(灌溉、温度、栽培时间等)。

总的说来,这些材料的商业应用正在快速成熟起来。但由于它们开发和生产工艺较复杂,“现代热塑性生物塑料”的总产量实际上很低,2004 年世界总消耗量只有 70000~90000t,因此目前还不可能大规模地使用。生物塑料的生产能力达到了 300000t 左右,其产量仍然较低。

19.3 农业应用中生物降解材料的特性评估

19.3.1 生物降解的相关性质

聚合物的生物降解可以用几个实验室降解测试来衡量(Grima, 2002; Domenec 等, 2004)。这些测试一般为标准化(Déciaud 等, 1998),但在实际环境中也能进行,包括把样品埋在农用土地里。

根据以上测试方法(Déciaud, 1998),可以得到关于聚合物生物降解的许多数据。例如,作为国际工程项目(Labelling biodegradable products, 2002)的一部分,已经对市场上出现的 20 种材料进行了试验,一些使用和测试的方法如下:

(1) 实验室方法

- 1) 斯图姆试验(透气性测定)。
- 2) 其他透气性的测试(博迪斯和顶空测试)。
- 3) 酶试验(非透气性测试)。
- 4) 可控的堆肥试验(透气性测定)。

结果是生物降解的一个系数(碳元素的矿化比例)。

(2) 其他在实际生长环境下的测试方法

- 1) 对 1401 箱混合肥料进行堆肥试验,常规监测某些参数,如温度、pH 值、含水量。
- 2) 在 11 个土壤容器中进行填埋试验。
- 3) 在实际农业用土中进行填埋试验(现场)。

结果是生物降解的一个因数(一般是质量损失的比例)。

对这些方法的简介如表 19.2 所示。图 19.2 给出了使用上述方法(表 19.2)得到的三种材料的生物降解速率对比。

表 19.2 测试方法简介

测试方法	标准说明	平均测试周期/天
Sturm	Sturm 测试 (OCDE 301B, ISO 14852)	56 ~ 180
BODIS	测试在土壤介质中的需氧量 (ISO 14851)	117
堆肥测试	在实验室规模研究中进行对分测试 (ISO/DIS 20200, EN 261085, ISO 14855)	50
厌氧	厌氧测试 (EN13432, ASTM D 5210)	58
Headsp. 25℃	密封玻璃瓶中, 在 25℃ 下进行测试 (OCDE 301D, 修订版 ASTM D5988-96)	48
Headsp. 50℃	密封玻璃瓶中, 在 25℃ 下进行测试 (OCDE 301D, 修订版 ASTM D5988-96)	48
中试堆肥研究测试	在中试规模堆肥研究中进行测试 (EN 14045)	84
实验室土壤测试	在实验室中对土壤进行测试 (DIN 53739)	28 ~ 84
农业土壤测试 (11个月)	对农业土壤进行实地测试	330
酶促测试	对酶的催化作用进行测试	—

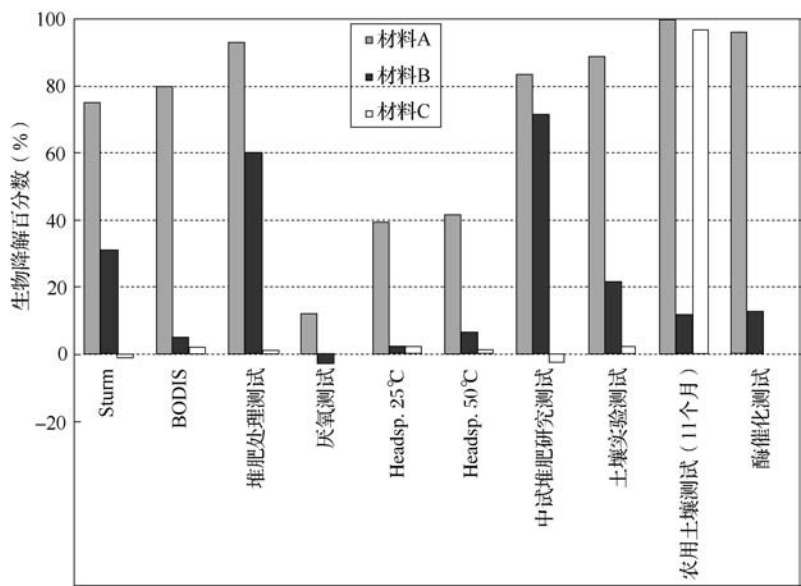


图 19.2 不同测试方法下三种材料的生物降解速率对比

材料 A 由聚己内酯和淀粉组成, 材料 B 由芳香性-脂肪聚酯组成, 材料 C 由添加了促氧化剂的聚乙烯组成。无论使用何种方法 (在实际土壤中除外), 得到的生物降解速率从 0 到 100% 不等。材料 A 比材料 B 的降解效果好, 而材料 B 又比材料 C 的降解效果好。对于材料 A 和 B, 无氧测试得到了比有氧测试明显但较低的生物降解速率。这个结果并不奇怪, 因为厌氧微生物的新陈代谢非常不同。无氧测试明显不能用于预测在有氧降解环境中的降解, 如在堆肥工厂中和农业应用中。

在农用土壤填埋的研究中,材料 C 的基本完全分解可以解释,因为这种膜是由含有添加剂的聚乙烯制成的,这会使膜解体,而并不是具有生物降解。负值与抑制作用相连接,测试结果的差异可以归因于试验持续时间的不同。以聚酯为主要成分的材料(材料 B)降解缓慢,并随着测试时间的延长达到了更高的降解百分率。另一个结论是,一些材料被设计后,在堆肥中相比于其他介质更容易降解,反之也存在。因此,农民应该不仅仅根据生物降解性能来选择材料,还要考虑处理的介质种类(土壤或堆肥)。

在实际农用土壤中也进行了测试。对农业来说,为了验证实验室的测试结果,为未来农业中的生产实践提供相关信息,这些现场测试是必要的。将样品放置在一个密封在 PVC 框架中的塑料网中间,以此来评估样品在田间条件下的降解性能。然后把这些框架埋在土壤中,依据确定的时间间隔对样品的降解进行分析。样品的降解是通过质量损失来评估的,或者通过图像分析(消失面积)。运用这种框架方法也在堆肥中进行了同样的测试。图 19.2 表示了在农田土壤中的测试结果。材料 C 和 A 在填埋 11 个月后发生了很大程度的分解。然而,这种特定的测试表明只有材料的分解行为,而不是生物降解行为。最近,对于相似材料的测试产生了相似的结果(Fritz, 2003),显示了对于聚乙烯(材料 C)暴露在高温下的前处理没有明显改善它的生物降解性能,其生物降解性能仍处于一个较低的水平(在土壤测试中低于 10%,在堆肥测试中低于 20%)。

对数据的解释依赖于对实验结果的表达。例如,质量损失以百分比来表达,考虑到了样品尺寸(如膜的厚度)的强烈影响。在这种情况下,对不同尺寸的样品比较其降解程度或者降解速率会导致错误结果。得到的该结果证明了厚度是降解速率的一个重要影响因子。然而,对于相同的厚度,在土壤中和在实验室中的生物降解是有相关性的。在土壤环境中的降解与在堆肥中的降解存在着很大的不同。

与预期中的一样,在堆肥环境中的质量损失大多数情况下比在土壤中的要大。堆肥环境中较高的温度、水解和较高的微生物活性可以解释这种差异。对于聚酯,已经证明聚合物链流动性的增加是降解速率随温度升高而增大的主要因素。这种聚合物的相关效应支配了在生物降解行为中的变化。另外,在堆肥中,以纤维素为主的样品具有较低的分解速率,这可以由土壤和堆肥中不同的微生物数量来解释。其他现场试验以及目前正在进行的试验表明,生物降解塑料碎片的 99% 会在耕作 2 年后消失(Charrier, 2003; Agrice, 2004)。

必须注意,对于质量损失的衡量不能等同于生物降解性能。测试材料的质量损失可能是由于水溶性添加剂的流失所致,如增塑剂、水溶性聚合物的溶出、融化或者脆裂。任何由质量损失测定得到的生物降解的结论应该由其他研究来证实(如透气性测试)。

19.3.2 生物降解材料在栽培过程中对植株产率和谷物质量的影响

如前所述,覆盖膜的主要目标是避免种子生长,使土壤保温。这些目标可

以通过聚乙烯膜轻易实现。然而,使用生物降解材料几周或几个月后就会遇到困难,因为这种薄膜开始进行生物降解,不再起作用,因此面临具有矛盾性的需要,以及通过生物降解膜解决这个问题的挑战。由于技术的进步,在田地里的持续时间得到了改善,当开始降解时,薄膜已经完成了它的任务,植株已经不再需要它。

地膜覆盖在土壤的表面,两侧埋在土壤中,固定在适当的位置,这种工作需要特殊的机器来做。通常,机器在苗床上或者以种植园宽度进行工作,将塑料展开。传统系统(图 19.3)包括在耕地的两侧用犁铧开垦土地,成卷的膜装在心轴上由轮胎沿着犁沟展开的膜铺设在了土地表面。另一个犁铧填上犁沟,覆盖在膜的边缘,每边 20cm,以泥土固定。铺设以后,暴露在太阳下的膜宽大约有 100cm。一种新开发的工艺可以不需要犁地(图 19.4)。使用这种方法,一个犁刀钻进土壤中在耕地的两侧形成一个细小的沟。利用圆盘把薄膜塞进地沟中。随着机器的前进,轮胎下成卷的膜被展开。这种系统使覆盖在土壤上的宽度增加了约 15%,即 115cm,而传统系统只有 100cm。我们注意到,140cm 宽的膜有 25 ~ 40cm 被埋在了土壤下(20% ~ 30%),而这部分会比土壤上层的膜更早降解。

在土地上方的这部分膜暴露在多变的气候环境中(阳光和风雨),易受影响而老化。对于一般的室外栽培(如甜瓜,图 19.5, P. Feuilloley, 2003, 3)这种暴露是短时间的(一般 1 个月),因为生长 1 个月后,瓜秧就基本遮盖住了膜。接下来,膜就不再暴露在阳光和炎热中,老化停止。实验和测试证明,在法国南部,每年 4 月份(铺设覆盖膜时期)田地接收到的紫外线能量(280 ~ 380nm 范围内)的总量大约是 10 MJ/m^2 (Candela, 2003)。在 2 月 13 日到 4



图 19.3 农用地膜使用的传统实施方式

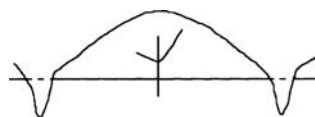


图 19.4 农用地膜使用的新实施方式



图 19.5 在堆肥之后就进行测试的农用地膜

月 9 日这 55 天内进行测试,结果是 19.5 MJ/m^2 (Crima, 2002)。在温室条件下(如对于生菜、番茄等),这种紫外辐射被限制了,因为温室顶棚(塑料或玻璃)是紫外线的完全过滤器。另外,在温室中热暴露比在野外中要低,因为覆盖层也是长波红外线的过滤器,农民通过向内充气以及把覆盖层刷白漆(白垩合剂)的方法使温室免受热冲击。因此,在温室下的老化降低到零。

土壤中的老化包括铺设 1~2 周以后出现的损伤。这些损伤包括裂缝、孔洞和撕裂，随着时间会变得更严重。然而，膜并不会全部降解，长方向上的碎片依然留在土壤里（图 19.6，P. Feuilleley，2003，7）。而这时，地膜已经完成了它的使命，植株已经成熟而不再需要地膜了。收获季节之后，使用土壤耕作机器（旋耕机）将这些膜与作物剩余的部分一起混进土壤中。

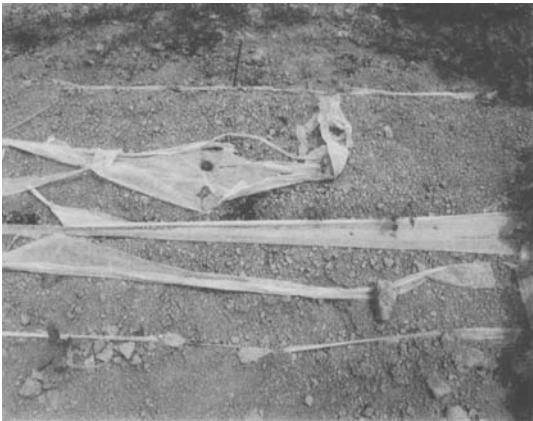


图 19.6 在收获 4 个月之后的生物降解薄膜

地膜的另一个目标是为土壤再加热，用以提早种植（CHEM，2003）。表 19.3 列出了薄膜覆盖土壤的温度测定结果。覆盖了聚乙烯地膜的土地和覆盖了生物塑料的土地（M1、M2、M3）并没有明显的土壤温度差异。

表 19.3 薄膜覆盖土壤的温度测定结果

	2002 年 4 月 4 日到 2002 年 5 月 15 日间土壤的温度	
	总 值	平均值/℃
聚乙烯	224049	18.9
M1	218202	18.5
M2	217088	18.4
M3	215092	18.2

评估作物产量的一个公正标准就是商品产量，即收获后实际投入市场的净总量，一般以 kg/ha 或者 kg/m²来表示，没有商业化的产物被销毁。在生物塑料膜下种植的商品产量需要进行核查，目的是与使用聚乙烯塑料膜进行对比，分析生物塑料的使用是否对产量产生了影响。因为在有些情况下（如甜瓜），地膜下会造成湿度的降低，因此水果周围的小环境气候比在聚乙烯膜下干燥。

关于商品产量和其他与之相关的成本（人力、消费品等）的详尽数据目前已经得到，可以与传统地膜进行比较。一般来说，趋势如下：

- 1) 生物塑料的消耗，以 kg/ha 计，低于聚乙烯的消耗，因为使用的生物塑料膜要比聚乙烯膜薄，消耗降低了 20%。
- 2) 对于这些膜的另一个有利结果是，在生物塑料膜下的商品产量比聚乙烯膜下的要高（高 5%）。该结果或许可以归因于在这些膜下栽培的作物具有较好的卫生状况。

然而，生物塑料的成本要高于聚乙烯的成本（高 50%/kg），而除了高附加值栽培以外（例如草莓）产量的增加并不能与较高的成本相抵。

19.3.3 生物降解材料对环境的影响

农民所使用的生物降解材料与三个介质相关,即土壤、堆肥和水。根据现存的各种对生物降解的定义,直到使用过程结束,材料不能释放任何有毒性的残留物,这一点是非常必要的。选择一个方法来测定生物降解材料的毒性作用是得到可靠资料的最重要步骤。进行毒性试验应该测定相关参数对当地环境特征的影响。试验必须快速、简单、可重复(Labelling biodegradable products, 2002)。主要的生态毒性试验是为了水污染的风险评估开发出来的,而土壤的生态毒性试验是为了对土壤污染进行风险评估开发出来的。对于堆肥的材料,目前用于研究它们生态毒性的合理方法还很少。大部分方法仍然是在标准化组织研究的框架下进行开发的,以生物降解材料在堆肥中的应用进行。需要强调的是,堆肥的形式不同于土壤,尤其是堆肥中含有较少量的矿物材料,因此针对土壤开发出的方法并不适用于堆肥。

评估环境影响的试验

根据 EN 13432 标准,生态毒性测试应该在 3 个月的堆肥样品上进行,由中型试验规模的堆肥过程得到(该试验等同于 ISO/FDIS 16929 标准)。材料以高浓度与堆肥混合(10%),堆肥 3 个月。此时,改良作物生长试验(OECD 208 指标)是一个测定堆肥毒性的合适方法。同样的试验也可以用于土壤毒性的测试,类似的试验在 ISO/DIS 11269 中有描述。对蚯蚓的试验(OECD 207 指标)也可以用于评估其他动物的毒性作用。对于水介质,可以进行对藻类的试验(OECD 201 指标,ISO 8692 和 NFT 90-375 标准)或者对水蚤的试验。

对微生物的试验也经常被使用,这些试验简单快捷(OECD 216 和 217 指标)。在这些试验中,弧菌的生物发光试验是非常有效,以一种发光细菌(弧菌)的发光测试为基础。随着毒性的增强发光性会降低,通过一个特定装置的光敏传感器来测定(EN ISO 11348-3 标准)。这种发光细菌试验广泛应用于测定水溶性化合物的急性毒性。应该注意到,生物降解试验(透气性测定)本身也是一种生态毒性试验,如果一种材料有毒,生物降解塑料就会产生负值(抑制作用)。还未标准化的新型试验已经建立起来,用以检测土壤中或堆肥中的微小碎片,可以用来展示生物降解和自身解体的不同之处。

使用同样的三种材料(A、B、C,分别由聚己内酯、芳香族-脂肪聚酯、有添加剂的聚乙烯制成),通过作物生长试验和生物发光试验都没有检测到毒性影响。使用弧菌这种生物发光细菌的新试验方法也适用于评估堆肥的毒性。将 EN 13432 标准相对应的方法得到的结果与使用发光细菌弧菌直接接触试验得到的结果相比较,反应是一致的。生物发光试验的适用性通过在一个可控堆肥试验中研究醋酸纤维素生物降解得到了证实。

然而,磨成粉的醋酸纤维素在试验中降低了堆肥的活性,在毒性试验中显示出了毒性,导致了不成熟的堆肥。而毒性试验的应用还有很多限制,理解这一点是非常重要的。我们应该特别关注试验中堆肥样品的一些物理化学性质。例如,通常的导电性和堆肥不成熟产生的植物毒性物质的量,会影响地面作物生长试验的 pH 值变

化。其他负面影响已经被检测到，其中最重要的一个是有毒副产物的形成，在生物降解的早期阶段释放出来（Fritz, 2003），需氧量很高。这些现象发生在大量非毒性生物塑料（如淀粉、纤维素）与土壤或堆肥这些介质混合的时候。在农业中出现这种现象是当秸秆通过犁地混进土壤中时（抑制秸秆效应）。为了避免这种效应，必须增加氮肥施用，然而这些效应只是暂时的，生物降解过程一旦完成就会结束。

最近，几种材料的生态毒性试验显示，在土壤环境下的生物材料（淀粉、纤维素、聚乳酸）一开始会有毒性作用，而 60 天后会变得没有毒性；相反，添加了促氧化剂的聚乙烯材料在 60 天以后出现了毒性反应（Fritz, 2004）。类似的，在斯图姆试验中这种材料发生了抑制效应。其中一种解释是，促氧化剂添加剂（二硫代氨基甲酸酯）或其他未知添加剂中包含的毒性物质会释放到环境中，这些有害物质在土壤中累积。因为以上这些原因和农业上的需要（毒性物质不能在土壤中积累），在 3~6 个月的滞后期以后应该进行生态毒性试验。

另一个对环境产生的影响是在生物降解过程中可能产生微小碎片。为了检测这种微小碎片的产生，进行了在实验室条件下和实际环境中的试验（Charrier, 2003）。对三种膜进行了测试，即脂肪/芳香聚酯加淀粉、脂肪/芳香聚酯加自然纤维、聚乙烯加促氧化剂，结果如表 19.4 所示。在测试 A 中，膜的样品中混入了装有天然土壤的盆中，这些盆被放入 30℃ 的烘箱中 6 个月，对其进行规律性的浇水以保证土壤湿度不变。类似的测试中，测试 B 在实际规模的堆肥环境中进行。6 个月后，使用几种网眼的筛（孔径 10mm、2mm 和 250μm）对膜的微小碎片进行了分类（从盆中或者从堆肥中）。通过比较最初的样品质量和最终的微小碎片的总质量可以得到降解率。

表 19.4 所示的结果明确地表示了聚乙烯加促氧化剂添加剂的材料在土壤和堆肥中都不会降解。另外，如 19.3.1 节所述，这种材料不具有生物降解性能，这些碎片和有毒添加剂的去向仍然不明确。所有这些物质在土壤和食物链中的积累风险是依然存在的（Feuilloley, 2004）。

表 19.4 堆肥处理 6 个月之后的塑料在土壤环境中的碎片情况

材料类型	测试 A（在土壤中）	碎片的保留比例（%）	测试 B（堆肥中）	碎片的保留比例（%）
芳香/脂肪聚酯 + 淀粉	土壤测试	6.5	堆肥测试	< 1
芳香/脂肪聚酯 + 天然纤维	土壤测试	5.9	堆肥测试	< 1
聚乙烯 + 促氧化剂	土壤测试	100	堆肥测试	100

19.4 生物降解塑料的市场化问题

19.4.1 市场成本

与 20 年前起步的传统塑料市场相比，生物降解聚合物的市场仍然处于空白阶

段，但也已经繁荣了 2~3 年的时间（Advanced Bioplastics，2003）。全世界的产量从中型试验规模（在 19 世纪 90 年代）开始转向工业规模，然而总量还是比塑料市场的（全世界大约 1 亿 5000 万 t）要低。例如，产量从 1990 年的 450t 增长到 2002 年的 254000t（占塑料市场的 0.17%），这些生物降解聚合物分布在化石来源（33000t）或来自再生资源（221000t，占产量的 87%）。主要生产商，如嘉吉-陶氏的生产量占了 60%，预期生产能力达 95%。该公司已经计划在美国建造聚乳酸年产量 14 万 t 的新工厂，2 年的时间内将在欧洲建造同样规模的工厂。

如果生产能力以这个速度继续增长，生物降解聚合物的全球生产能力将在 2010 年达到 100 万 t。目前，市场被嘉吉-陶氏（美国）、Novamont（意大利）和巴斯夫（德国）等生产商所控制，其他如杜邦（美国）、宝洁（美国）、伊士曼（荷兰）和 UCB（英国）正准备进军这个市场。

2001 年，生物降解塑料在欧洲的消耗量是 3 万 t，主要由欧洲的生产商 Novamont 公司提供。全世界在该领域内的消耗是 7 万 t。通常，在消耗和生产能力之间，2 年的变化已经很显著了。表 19.5 显示了生物降解聚合物的产能发展（IBAW，2002）。

表 19.5 生物降解聚合物的产能发展

项 目	年 份				
	1990	1995	2000	2002	2005~2007
由石油原料生产的聚合物/t	100	5000	23000	33000	75000
由可再生资源生产的聚合物/t	350	13200	26000	221000	420000
总和/t	450	18200	44000	254000	495000

一些种类繁多的产品也进入市场，但很难确定其数量。例如，我们注意到有可再生资源制造的材料（淀粉、淀粉和聚乳酸的混合物、聚羟基烷酸酯等），有石油来源的材料（聚酯等），还有两种材料的混合（复合型材料）。然而，由于环境因素，推进可持续发展的需要，使用可再生资源制造的材料成为趋势，而应限制使用化石原料制造的材料。表 19.6 列出了部分材料和产品的例子。

表 19.6 部分生物降解材料及其生产商资料

聚 合 物	材 料	产 品
淀粉及其混合物	Mater-Bi	Novamont（意大利）
	Solanyl	Rodenburg（荷兰）
	Bioplast	Biotec（英国）
聚羟基烷酸酯（PHA）	Biomer	Biomer（德国）
	NatureWorks	Cargill Dow（美国）
聚乳酸（PLA）	Lacea	Mitsui Chemicals（日本）
	Tenit	Eastman（美国）
	Bioceta	Mazzucchelli（意大利）

(续)

聚 合 物	材 料	产 品
纤维素	Fasal	IFA (澳大利亚)
	Natureflex	UCB (德国)
	Ecoflex	BASF (德国)
	Eastar Bio	Eastman (美国)
聚酯	Biomax	Dupont (美国)
	Bionolle	Showa Denko (日本)
	Capa	Solvay (比利时)

这些材料具有不同的特征，对应于不同的应用。例如，Novamont 公司的材料 Mater-Bi 比嘉吉公司的聚乳酸更适合作为农业薄膜或袋子，而后者一般用于包装和非织材料。制造商们目前具有互补性的双重功能，即购买者和提供者。也就是说，制造商们在同样的应用上还不具备竞争性，他们都将从一个制造商手里拿到的材料与另一个制造商的材料相混，目的是得到特殊的或预期的薄膜性质。然而，这些材料在小范围的市场上已经取得成功，但是还远远没有占领大的市场。人们主要关心一次性用品，或者那些较短或中期使用寿命的用品。目前，生物降解覆盖膜对农业用地膜和其他农业、园林和森林用膜都适用。这些产品一般是淀粉和生物降解共聚酯的混合物。例如，意大利的 Novamont 公司和法国的 Ulice 公司制造了一种产品，是玉米淀粉和巴斯夫 (Ecoflex®) 或伊士曼 (Eastar Bio) 的一种共聚酯的混合物。其他还有基于蔬菜纤维和生物降解聚合物的混合物 (复合型材料)。由生物降解聚合物制造的用于园林和森林中移栽的花盆已经出现在市场上，还有用于保护植物的小型温室。还需要一些最后的改进，使它们更好地适应内部环境，满足各种不同的栽培类型。新产品如地管道、绳、夹子等正在试验中。

生物降解材料的成本仍然比传统塑料的成本高 2~3 倍。例如，目前基于 Ecoflex 和 Mater-Bi 材料的覆盖膜是 0.15 欧元/m²，厚度是 17 m，而聚乙烯膜是 0.06 欧元/m²，厚度是 30 m。最近的一项研究 (Ernst & Young, 2003) 显示，包括回收在内，聚乙烯的成本低于可生物降解塑料的成本。然而，同样的研究发现，如果回收的部分也考虑进去，生物降解塑料的成本依然具有竞争性。因此，生物降解塑料的优点是能够节省人力即不需要回收膜，还将改善农业中的生态环境。

19.4.2 竞争材料

市场上也存在与生物降解材料具有竞争性的其他材料。这些材料一般由天然聚合物制造，如纸、无纺纤维一类的可再生材料。

在 19 世纪 30 年代的美国，纸是农民所使用的最古老的覆盖方式之一。纸由纤维素纤维制作而成，具有较快的生物降解 (90% 以上)，在土壤中降解迅速 (1~2 个

月)。这对于栽培生长周期短的作物(如生菜)是一个优势(Colloquium, 2003)。纸的另一个应用是在稻田中嵌入到水稻种子中。纸比较耐用,可以在水中保持1个月。新一代使用时间长的纸已经研究得到,它可以暴露在土地中长达6个月乃至1年,或者可能更长。这些纸用生物降解纤维来增强,并被用于绿地。

这些材料由各种来源的天然纤维制成如椰壳纤维、亚麻、大麻、棉花等制成。这些纤维通常是非织造的,但有时会编织成连续材料,从而可以卷起来或者切成薄片。厚度有一个很大的选择范围,从 16 g/m^2 到 400 g/m^2 (对于特殊应用,可以制成 1100 g/m^2 的材料)。较薄的材料能用于覆盖膜或者直接覆盖在蔬菜作物上,以及应用生物降解膜的地方。较厚的材料可用于园林中,如作为小树或其他观赏植物的支撑,也可用于土木工程,如马路或高速公路的路堤稳固,便于草坪的播种(种子可以包含在覆盖膜中),或者用于河堤的稳固(COBIO, 2000)。在另一种情况下,这些超厚质材料的主要作用是避免侵蚀,帮助蔬菜的生长(Spot Cemagref, 2001)。这些材料的保持时间大约是4~5年(Le Figaro, 2001)。

19.5 总结

经过长时间的潜伏期后,生物降解塑料现在被证明是可靠的。主要的聚合物制造商正在占领市场,其性能和生产工艺也得到了大大改善。而且,它们的需求具有潜在的重要性,可观的局域市场正在打开。

西欧和日本颁布了有利于生物降解塑料使用者的新法律,有助于激发需求量,但开发生物降解聚合物的国际标准仍然是一个障碍,除了生物降解,还应不具有生态毒性。生物塑料目前仍然没有进入加工工业,它们的性质(如大多数农业用塑料的水敏感性)和加工仍然存在问题。生物降解塑料的工业化前景仍然值得讨论,因为存在大量化的问题。推广生物塑料的使用遇到的主要障碍之一就是可商业化产品的成本(实际上类似于特种塑料,如 $1.5\sim 10$ 欧元/kg)。然而,因为目前的生产能力和在考虑中的新工厂建设,成本预计将会降低。

在从农业聚合物中得到的生物降解塑料的各种不同种类中,淀粉/聚酯共混物和“微生物”生物降解塑料都满足了塑料包装业的主要需求(材料质量、加工性、材料性质等)。以天然多糖或蛋白质为基础的其他生物降解塑料因为其较低的成本受到了人们的关注,但其不可再加工性和较低的性能仍然是软肋。

涂层提供了一种补充,有时是保存种子的必要手段,以及用于农用化学品、肥料和农药的控制释放,例如改良和控制局部环境 and 功能助剂的含量,控制农用化学品在土壤和作物叶片中的释放。对于薄膜和涂层形成的“活性层和基质”的概念,自身起到保护种子的作用,并引导农用化学品在土壤中或者叶子表面的释放。可以以控制气体或液体传输为目的,或者从它的可降解性方面设计生物塑料基质。

由几种聚合物形成的涂层和/或生物降解生物塑料(复合或复杂材料)的配方已

经被开发,利用不同材料互补的功能性质,克服各自的缺陷。大部分研究的复合薄膜综合了一种或几种聚酯(或脂类)聚合物,以一种水凝胶为基。生物降解材料的未来可能依赖于其应用的发展,在加强它们的优良性能(如控制生物降解与缓慢释放相结合)方面或者开发复合材料方面。

19.6 附加信息

本章中所引用的国际和欧洲标准的详情可以从以下标准化机构得到。

EN 13432, NFT 90-375

Association Française de Normalisation (AFNOR)

11 Avenue Francis de Pressencé

F-93571 Saint Denis La Plaine

France

OECD 201, OECD 207, OECD 208, OECD 216, OECD 217

Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD)

2 rue André Pascal

F-75775 Paris Cedex 16

France

ISO/FDIS 16929, ISO/DIS 11269, ISO 8692, EN ISO 11348-3

International Organization for Standardization (ISO)

1 rue de Varembe

Case postale 56

CH-1211 Geneva 20

Switzerland

19.7 参考文献

- [1] Advanced Bioplastics (2003) Applications – Markets – Sustainable Benefits. International Symposium. 12–13 February. Nuremberg (Germany). IBAW Publication, Marienstrasse 19/20, D-10117 Berlin.
- [2] Agrice (2004) Contract N02 01 021, Unpublished Report. ADEME, 2 square Lafayette, F-49004 Angers cedex 1.
- [3] Candela J. (2003) Traitement de données de rayonnement solaire dans le cadre de l'étude de vieillissement de plastiques. Mémoire de DUT. IUT – Université de Montpellier, Juin.
- [4] CEHM (2003) Bioplastics project, Unpublished Report, May.
- [5] Charrier J. (2003) Recherche de microfragments de plastique biodégradable dans les sols. IUP – Université de Picardie, Rapport de maîtrise.
- [6] COBIO (2000) *Newsletter*, 15, July–September.
- [7] Colloquium (2003) 'Matériaux biodégradables et environnement', Rouen, May. Région Haute Normandie, Hôtel de région, 25 Bd Gambetta, F-76174 Rouen cedex 1.

- [8] Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert, S. (1995) Edible films and coatings as active layers. In *Active Food Packagings*, M.L. Rooney (ed.), p. 111–142, Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- [9] Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert, S. (1998) Proteins as agro-polymer for packaging production, *Cereal Chemistry*, 75 (1): 1–9.
- [10] Déciaud A. (1998) Evaluation objective de la biodégradabilité des matériaux: mise au point d'une méthode et d'un dispositif expérimental. Thèse à l'INP – Toulouse, 09 Juillet 1998.
- [11] Déciaud A., Bellon-Maurel V. and Silvestre F. (1998) Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives. *Advances in Polymer Science*, 135.
- [12] Domenek S., Feuilloley P., Gratraud J., Morel M. H. and Guilbert S. (2004) Biodegradability of wheat gluten based bioplastics, *Chemosphere*, 54, 551–559.
- [13] Ernst & Young (2003) Etude du marché des matériaux biodégradables. Rapport final Ernst & Young. May. ADEME, 2 square Lafayette, F-49004 Angers cedex 1.
- [14] EU Directive 75/442 (1975) Official Journal L 194, 25/07/1975 P. 0039-0041.
- [15] EU Directive 91/156 (1991) Official Journal L 078, 26/03/1991 P. 0032-0037.
- [16] Feuilloley P. (1999) Plastiques biodégradables: le défi du XXIème siècle. *Réussir Fruits et Légumes*, 174, May, 39–41.
- [17] Feuilloley P. (2004) Ce plastique faussement biodégradable, *La Recherche*, 374, April, 52–54.
- [18] Fritz J. (2003) Strategies for detecting ecotoxicologic effect of biodegradable polymers in agricultural application. *Macromol. Symp.* 197, 397–409.
- [19] Fritz J. (2004) Degradation of natural and synthetic polymers in compost and soil environment. CEN TC 249 WG9, N 109.
- [20] Fritz, H.G., Seidenstücker, T., Böhlz, U., Juza, M., Schroeter, J., and Endres, H.J. (1994) *Study on Production of Thermoplastics and Fibers Based Mainly on Biological Materials*, Science Research Development, European Commission, EUR 16102 EN.
- [21] Gennadios, A., High, T.H., Weller, C.L. and Krochta, J.M. (1994) Edible coatings and films based on proteins. In *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*, J. M. Krochta, E. A. Baldwin and M. Nisperos-Carriedo (eds), Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, USA.
- [22] Gontard, N. and Guilbert, S. (1994) Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. In *Food Packaging and Preservation*, M. Mathlouthi (ed.), pp. 159–181, Blackie Academic & Professional, Glasgow.
- [23] Grima S. (2002) Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole: étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental. Thèse à l'INP – Toulouse, 16 Décembre.
- [24] Guilbert S. (1999) Proteins as bio-polymers for food packaging: A review, *Bulletin of the Research Institute for Food Science*, Kyoto University, 56, 38–62.
- [25] Guilbert, S. and Cuq, B. (1998) Les films et enrobages comestibles. In *L'emballage des Denrées Alimentaires de Grande Consommation*, pp. 471–530, Technique et Documentation, Lavoisier, Apria, Paris.
- [26] Guilbert S. and Cuq B. (2005) Protein as raw material for biodegradable products In *Handbook of Biodegradable Polymers*, C. Bastioli (ed.), Rapra tech. Ltd London.
- [27] Guilbert S., Gontard, N., Morel M. H., Chalier P., Micard V. and Redl A. (2002) Formation and properties of wheat gluten films and coatings. In *Protein-based Films and Coatings*. A. Gennadios (ed.), CRC Press, Boca Raton, pp. 69–122.

-
- [28] IBAW (2002) Biodegradable Polymers. IBAW Publication. Marienstrasse 19/20, D-10117 Berlin. November.
 - [29] Jouet J. P. (2003) Situation de la plasticulture dans le monde, CIPA, 27 rue de Prony, Paris, Décembre.
 - [30] Labelling biodegradable products (2002) EU Contract SMT 4 CT97-2167.
 - [31] Le Figaro (2001) 5 November.
 - [32] Redl A., Guilbert S. and Morel M. H. (2001) Method for preparing composite materials containing natural binders. International Patent PCT/EP02/00665.
 - [33] *Spot Cemagref* (2001) 118, September.