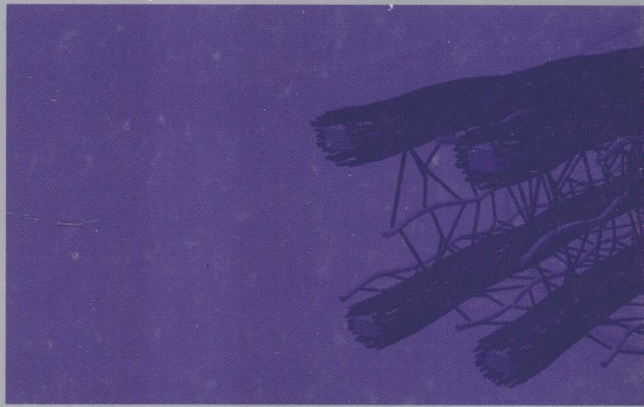
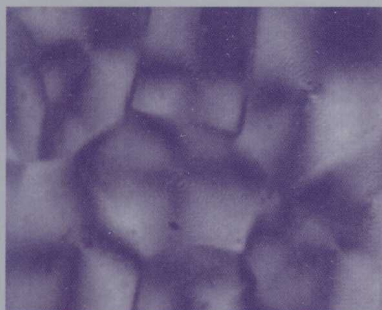


“十二五”
国家重点图书

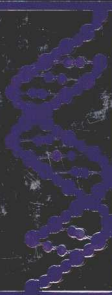
精品项目出版工程



生物基高分子材料

欧阳平凯 姜岷 李振江 郭凯 编著

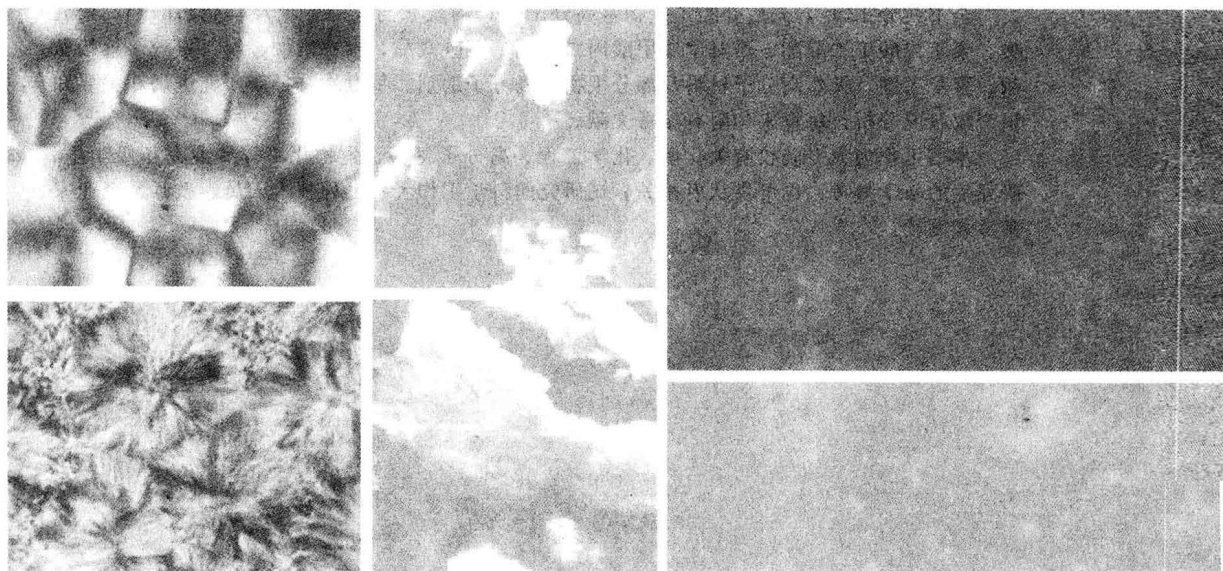
Biobased
Polymeric
Materials



化学工业出版社

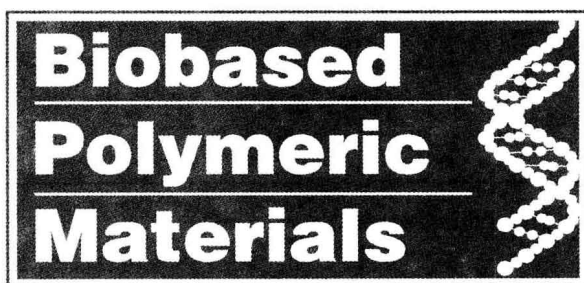
“十二五”
国家重点图书

精品项目出版工程



生物基高分子材料

欧阳平凯 姜岷 李振江 郭凯 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是生物基高分子材料领域的一本专著，系统地介绍了生物基高分子材料的基本概念、合成与应用、聚合单体的生物或化学合成原理与方法、生物聚合的基本知识、化学聚合的技术和生物降解性能。本书的内容是生物炼制领域的一个重要组成部分。

全书共分 12 章，先后介绍了生物基高分子材料的现状与发展、聚羟基脂肪酸酯、聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚碳酸酯、聚衣康酸、聚谷氨酸、聚赖氨酸、聚苹果酸、天然高分子材料及部分生物基高分子助剂。每章均有最新研究进展和主要知识产权状况分析，每章末均附有参考文献。

本书可作为大专院校有关化学、化学工程、高分子材料、生物化工等专业高年级学生、研究生的教学参考，也可供从事相关领域研究的科学工作者、工程技术人员、教师及企业家参考和阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

生物基高分子材料/欧阳平凯等编著. —北京:
化学工业出版社, 2012.7

“十二五”国家重点图书、新闻出版总署精品
项目出版工程

ISBN 978-7-122-14590-1

I. 生… II. 欧… III. 生物材料-高分子材料
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 131655 号

责任编辑: 赵玉清

文字编辑: 周 侗

责任校对: 周梦华

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 25 字数 616 千字 2012 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

生物基高分子是指利用可再生生物质，通过生物、物理或者化学等手段制造的一类新型高分子材料，具有绿色、环境友好、可再生和生物可降解等特性。生物基高分子材料有着非常广阔的市场应用空间，可部分替代传统石油基塑料，并能够缓解石油危机，减少环境污染，具有巨大的发展潜力。目前国内外的生物基高分子的合成、改性与应用还处于起步阶段，其产业发展处于投入期，但是随着石油资源的不断减少，国内外对生物基高分子材料的研发与生产日益重视并不断加大投资，生物基高分子材料将会成为一个重要的产业方向。

生物基高分子材料除了具有优良的使用性能之外，另一特点是其在废弃后可被环境微生物完全分解，最终被无机化而成为自然界中碳元素循环的一个组成部分。化学合成的生物基高分子材料主要有聚乳酸、聚 ϵ -己内酯、聚丁二酸丁二醇酯等；聚羟基脂肪酸酯、聚氨基酸等则是由生物合成的可降解高分子；天然可降解高分子材料主要包括蛋白质、木质纤维素、淀粉、甲壳素等。本书系统地介绍了上述生物基高分子材料的相关原料制备、聚合过程、材料性能、材料改性和工业应用，并重点对各种生物基高分子材料的生物降解性能进行了分析比较。

根据生物基高分子的种类及用途，本书共分为12章。第1章介绍国内外生物基高分子材料的分类及产业发展情况；第2章着重综述了聚羟基脂肪酸酯（PHAs）的性能、生物合成、分离与应用；第3章介绍了目前已商品化的聚乳酸（PLA）相关的单体生物合成、聚合技术及材料改性；第4章着重介绍了生物法合成丁二酸的机理、发酵提取技术与工艺，概述了1,4-丁二醇的生产，介绍了由丁二酸丁二醇缩聚成新一代全生物降解聚酯——聚丁二酸丁二醇酯（PBS）的基本原理、催化剂开发及PBS的改性与应用；第5章介绍了聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）的性能、单体1,3-丙二醇的合成技术及聚合研究进展；第6、7章分别介绍了聚碳酸酯和聚乳酸；第8、9章介绍了两种新型的生物高分子精细化学品 γ -聚谷氨酸和 ϵ -聚赖氨酸的性质、生物合成技术和应用前景；第10章介绍了聚苹果酸的生物法合成工艺和应用；第11章简要介绍了传统的天然高分子材料淀粉、纤维素和甲壳素的改性、衍生与应用方面的最新研究进展；本书的最后一章介绍了部分具有应用前景的生物基高分子助剂。

本书由化学工业出版社推荐，于2011年4月入选“十二五”国家重点图书出版规

划项目，并在 2011 年 11 月进一步入选新闻出版总署“精品项目出版工程”。

本书旨在使读者熟悉和了解生物基高分子材料的基本理论与方法、研究进展及工业应用技术，希望本书对拓宽大学生、研究生和研究工作者的视野，传播生物基高分子材料及生物炼制领域的知识，促进生物基高分子材料的合成、改性与应用的科研、生产与推广的进步及发展有所裨益。鉴于该领域国内外发展速度很快，研究内容涉及了生物工程、高分子化学与材料、石油化工等多学科领域，在书稿的撰写过程中，相关专业领域及方向不断有新的进展和成果报道，书中的疏漏和不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

本书在编写过程中得到了中国工程院杨胜利院士、清华大学曹竹安教授和中国科学院化学研究院徐坚教授的热情支持和指导。南京工业大学欧阳平凯院士和姜岷负责全书主要章节的编写与统稿，李振江和韦萍参与编写了第 1、3 章，任晓乾和陈可泉参与编写了第 1、4、11 章，马江锋和梁金花参与编写了第 4、5、6、7 章，韩世清参与编写了第 6、7 章的部分内容，徐虹和李莎编写了第 8、9 章，周华参与编写了第 10 章，曹飞参与编写了第 11 章的部分内容，郭凯编写了第 12 章。任晓乾、梁金花及博士生奚永兰、刘嵘明、梁丽亚、贺爱永、阚苏立和夏海东，硕士生徐玥、洪怡、徐蓉、张九花、张常青、苟冬梅、杜腾飞、樊博和陶志强等同志在文稿的整理、打印等方面付出了许多辛勤的劳动。

书中引用了国内外研究人员发表的一些宝贵资料，在此一并致谢。同时，十分感谢化学工业出版社对本书出版的大力支持，以及国家 973 计划项目“新一代生物催化和生物转化的科学基础（2009CB724700）”对本书的资助。

编者

2012 年 3 月于南京

第1章 绪论

1.1 生物基高分子	1
1.1.1 生物基高分子的种类	1
1.1.2 国内外生物基高分子商业化和产业化现状	1
1.1.3 生物基高分子应用与发展	3
1.1.4 生物基高分子的生物降解	5
1.2 生物基高分子材料的研究现状和发展方向	7
1.2.1 聚氨基酸类生物高分子	7
1.2.2 聚酯类生物基高分子	8
1.2.3 淀粉基生物降解材料	9
参考文献	11

第2章 聚羟基脂肪酸酯

2.1 概述	13
2.1.1 PHAs 的结构、分类	13
2.1.2 PHAs 的性能和用途	14
2.1.3 PHAs 的研究历史、现状及发展前景	15
2.2 短链聚羟基脂肪酸酯	17
2.2.1 SCL-PHAs 概述	17
2.2.2 SCL-PHAs 的生物法合成	18
2.2.3 SCL-PHAs 的提取工艺	22
2.2.4 SCL-PHAs 的产业化及应用	24
2.2.5 前景与展望	25
2.2.6 专利	26
2.3 中长链聚羟基脂肪酸酯	27
2.3.1 MCL-PHAs 概述	27

2.3.2	MCL-PHAs 的生物法合成	28
2.3.3	MCL-PHAs 的提取工艺	32
2.3.4	MCL-PHAs 的产业化及应用	32
2.3.5	前景与展望	33
2.3.6	专利	34
2.4	短链-中长链聚羟基脂肪酸酯	35
2.4.1	SCL-MCL-PHAs 概述	35
2.4.2	SCL-MCL-PHAs 的生物法合成	35
2.4.3	SCL-MCL-PHAs 的提取工艺	37
2.4.4	SCL-MCL-PHAs 的产业化及应用	37
2.4.5	前景与展望	37
2.4.6	专利	38
2.5	用活性污泥生产聚羟基脂肪酸酯	38
2.5.1	历史概况	38
2.5.2	化学结构和分布	39
2.5.3	活性污泥法合成聚羟基脂肪酸酯工艺	39
2.5.4	活性污泥积累聚羟基脂肪酸酯的微生物学和基因研究	41
2.5.5	前景与展望	41
2.5.6	专利	41
2.6	聚羟基脂肪酸酯的生物降解性	42
2.6.1	概述	42
2.6.2	PHAs 降解酶	42
2.6.3	PHAs 结构与降解性能关系	44
2.6.4	前景与展望	47
2.6.5	专利	47
	参考文献	48

第3章 聚乳酸

3.1	概述	54
3.1.1	PLA 的历史概况	54
3.1.2	PLA 的分子结构与分类	55
3.1.3	PLA 的工业生产工艺评述	55
3.1.4	PLA 的性能和用途	56
3.2	乳酸的合成	59

3.2.1	乳酸的结构与性质	59
3.2.2	化学法合成乳酸	59
3.2.3	生物法生产乳酸	60
3.2.4	知识产权与工业化状况	65
3.3	丙交酯的工业制造	65
3.3.1	丙交酯的结构和性质	65
3.3.2	丙交酯的制备工艺	66
3.4	PLA 的生产工艺	69
3.4.1	乳酸直接缩聚	69
3.4.2	丙交酯开环聚合	72
3.4.3	知识产权与工业化状况	75
3.5	PLA 的改性与应用	76
3.5.1	PLA 的改性	76
3.5.2	PLA 的加工工艺	77
3.5.3	PLA 商品的应用	79
3.6	PLA 的生物降解性能	82
3.6.1	PLA 的降解机理	83
3.6.2	影响 PLA 的降解因素	83
3.7	专利	85
3.8	展望	86
	参考文献	87

第 4 章 聚丁二酸丁二醇酯

4.1	概述	90
4.1.1	聚丁二酸丁二醇酯的起源	90
4.1.2	PBS 的化学结构	91
4.1.3	PBS 的合成	91
4.1.4	商品化 PBS 类聚酯性能与用途	94
4.1.5	PBS 类材料市场	94
4.2	丁二酸	96
4.2.1	丁二酸的物理、化学性质	96
4.2.2	丁二酸的应用与市场	96
4.2.3	丁二酸的合成路线	98
4.2.4	丁二酸的分离	112

4.3	1,4-丁二醇	120
4.3.1	1,4-丁二醇的物理、化学性质	121
4.3.2	1,4-丁二醇的应用与市场评说	121
4.3.3	1,4-丁二醇的生产路线	123
4.3.4	技术经济性	129
4.3.5	生物转化技术	130
4.3.6	专利	130
4.3.7	研究进展评述	131
4.4	PBS的合成、改性与降解	132
4.4.1	PBS的合成	132
4.4.2	聚合物反应机理及催化剂的改进研究	133
4.4.3	PBS的改性	135
4.4.4	PBS的质量指标及各指标的影响因素	137
4.4.5	PBS的结晶	138
4.4.6	玻璃化转变温度与力学性能	140
4.4.7	PBS的工业生产工艺	141
4.4.8	PBS的成型工艺	145
4.4.9	PBS合成的国内外主要专利	145
4.4.10	PBS聚合物的生物降解性能	146
4.4.11	前景与展望	149
	参考文献	149

第5章 聚对苯二甲酸丙二醇酯

5.1	概述	161
5.1.1	聚对苯二甲酸丙二醇酯的历史	161
5.1.2	PTT的分子结构与分类	162
5.1.3	PTT的性能和用途	162
5.1.4	PTT的生产工艺	164
5.1.5	PTT纤维的结构、品种与性能	165
5.2	PTT单体1,3-丙二醇	169
5.2.1	1,3-PDO的物理、化学性质	16
5.2.2	1,3-PDO的应用与市场评说	16
5.2.3	1,3-PDO生产路线	1
5.2.4	1,3-丙二醇的分离	

5.2.5 技术经济性	183
5.3 PTT 纤维的合成、改性与应用	183
5.3.1 PTT 聚合物的物理性质	183
5.3.2 PTT 纤维的工业合成路线	187
5.3.3 PTT 纤维改性与应用	192
5.3.4 生物聚酯类的降解	194
5.3.5 我国 PTT 研究开发现状	195
参考文献	195

第 6 章 聚碳酸酯

6.1 脂肪族聚碳酸酯的简介	202
6.1.1 概述	202
6.1.2 脂肪族聚碳酸酯的性能与用途	203
6.1.3 脂肪族聚碳酸酯的结构与分类	205
6.1.4 脂肪族聚碳酸酯的研究及应用发展前景	206
6.2 脂肪族聚碳酸酯的合成	208
6.2.1 脂肪族聚碳酸酯的性质	208
6.2.2 合成原理与方法	209
6.2.3 催化体系	211
6.2.4 合成脂肪族聚碳酸酯的相关专利	216
6.3 脂肪族聚碳酸酯的生物降解性与改性	217
6.3.1 脂肪族聚碳酸酯的生物降解性及应用	217
6.3.2 脂肪族聚碳酸酯的改性及应用	220
6.3.3 市场情况	221
参考文献	222

第 7 章 聚衣康酸与聚衣康酸酐

7.1 概述	224
7.1.1 聚衣康酸	224
7.1.2 聚衣康酸酐	224

7.1.3	pH 敏感聚衣康酸/丙烯酰胺水凝胶微球	225
7.1.4	聚衣康酸/聚丙烯酸互穿网络水凝胶	226
7.1.5	聚(衣康酸-癸二酸)	227
7.1.6	衣康酸/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物	229
7.1.7	衣康酸/丙烯酸与聚酯织物接枝	230
7.1.8	衣康酸/甲基丙烯酸共聚物阻垢剂	232
7.1.9	聚衣康酸/聚 <i>N</i> -异丙基丙烯酰胺 IPN 水凝胶	233
7.2	衣康酸	236
7.2.1	衣康酸的历史背景	236
7.2.2	衣康酸的物理、化学性质	236
7.2.3	衣康酸的应用	238
7.2.4	市场评说	240
7.2.5	生产路线	241
7.2.6	专利	245
7.3	衣康酸聚合物的生物降解性能	247
7.3.1	共聚酸酐的降解性能	247
7.3.2	聚衣康酸酐的降解动力学	249
7.4	前景与展望	250
	参考文献	250

第8章 γ -聚谷氨酸

8.1	γ -PGA 概述	253
8.1.1	γ -PGA 的结构	255
8.1.2	γ -PGA 的分子量	255
8.1.3	γ -PGA 的立体化学组成	255
8.2	γ -聚谷氨酸的生物法合成	256
8.2.1	γ -PGA 生产菌株	256
8.2.2	γ -PGA 发酵生产的主要影响因素	257
8.3	γ -聚谷氨酸的工业生产技术	257
8.3.1	γ -聚谷氨酸生产菌株的选育及鉴定	257
8.3.2	γ -聚谷氨酸的发酵工艺	258
8.3.3	γ -PGA 的分离与提取技术	269
8.4	γ -聚谷氨酸的应用	275
8.4.1	在水处理领域中的应用	276

8.4.2	在化妆品领域中的应用	277
8.4.3	在医药领域中的应用	277
8.4.4	吸水树脂的制备及农业应用初探	278
8.4.5	作为肥料增效剂的应用研究	283
8.5	γ -聚谷氨酸酯类衍生物的制备与应用	285
	参考文献	286

第9章 ϵ -聚赖氨酸

9.1	ϵ -PL 概述	289
9.1.1	ϵ -聚赖氨酸的结构及理化性质	291
9.1.2	ϵ -PL 的分子量	291
9.2	ϵ -聚赖氨酸的生物法合成	292
9.2.1	ϵ -PL 生产菌株	292
9.2.2	ϵ -PL 发酵生产的主要影响因素	293
9.3	ϵ -聚赖氨酸生产技术	294
9.3.1	ϵ -聚赖氨酸生产菌株的选育及鉴定	294
9.3.2	ϵ -聚赖氨酸发酵工艺优化	298
9.3.3	ϵ -聚赖氨酸的分离提取及表征	303
9.4	ϵ -聚赖氨酸的应用	312
9.4.1	在食品防腐领域中的应用	312
9.4.2	作为食疗剂在保健食品中的应用	315
9.4.3	在医药领域中的应用	315
9.4.4	在吸水树脂中的应用	316
9.4.5	在生物科学研究中的应用	316
	参考文献	316

第10章 聚苹果酸

10.1	聚苹果酸的结构与性能	319
10.1.1	PMLA 的结构	319
10.1.2	PMLA 的性质	319

10.2 聚苹果酸的合成	321
10.2.1 化学法合成 PMLA	321
10.2.2 微生物发酵法制备 PMLA	323
10.3 β -聚苹果酸的发酵工艺	324
10.3.1 β -PMLA 发酵培养基摇瓶优化	324
10.3.2 β -PMLA 发酵培养条件优化	326
10.4 聚苹果酸的分离和提取技术	331
10.4.1 有机溶剂沉淀分离发酵液中的 β -PMLA	331
10.4.2 离子交换法分离提取 β -PMLA 的工艺	332
10.5 聚苹果酸的应用	337
10.5.1 PMLA 在医药领域的应用	337
10.5.2 PMLA 在其他领域的应用	339
10.6 聚苹果酸衍生物的制备	340
10.6.1 含苹果酸单元的大分子的化学改性	340
10.6.2 苹果酸内酯的开环聚合	340
10.6.3 化学-酶法合成聚苹果酸衍生物	341
10.7 结束语	341
参考文献	342

第 11 章 天然高分子材料

11.1 淀粉	345
11.1.1 淀粉的结构和性质	345
11.1.2 淀粉的深加工方法	348
11.1.3 最新进展	350
11.1.4 淀粉的降解	353
11.2 纤维素	354
11.2.1 纤维素的存在	354
11.2.2 木质纤维素的结构及组成	354
11.2.3 纤维素改性技术	356
11.2.4 纤维素材料	357
11.2.5 纤维素降解	359
11.2.6 纤维素研究进展	360
11.3 甲壳素	362
11.3.1 甲壳素的结构及理化性质	362

11.3.2	甲壳素的分布及提取工艺	363
11.3.3	甲壳素的应用	365
11.3.4	甲壳素的改性	368
11.3.5	专利	369
11.3.6	展望	370
	参考文献	370

第 12 章 生物基高分子助剂

12.1	概述	374
12.2	增塑剂	375
12.2.1	增塑剂的现状	375
12.2.2	环保增塑剂	377
12.3	热稳定剂	380
12.3.1	热稳定剂种类	381
12.3.2	热稳定剂的发展趋势	382
12.4	阻燃剂	382
12.4.1	环保型阻燃剂种类	382
12.4.2	阻燃剂的发展趋势	383
12.5	总结与展望	384
	参考文献	384

第 1 章

绪 论

1.1 生物基高分子

1.1.1 生物基高分子的种类

生物基高分子是指利用可再生生物质，包括植物来源的碳水化合物、脂肪酸等，通过生物、物理或者化学等手段制造的一类新型材料，具有绿色、环境友好、可再生和生物可降解等特性。生物基材料有着非常广阔的市场应用空间，在塑料业、包装业、制造业和医药行业等领域有着大规模的需求，其替代传统的不可降解塑料，能够缓解石油危机，减少环境污染，具有巨大的发展潜力。生物基高分子按照原料来源的不同，主要分为天然高分子材料、合成高分子材料和掺混型高分子材料；根据制造方法的不同，可分为微生物合成、天然高分子、化学合成及其共混物四种类型^[1]。

微生物合成高分子是生物通过各种碳源发酵制得的一类高分子材料，主要包括微生物聚酯、聚乳酸及微生物多糖，具有代表性的是聚 3-羟基丁酸酯、共聚聚酯、羟基丙酸和羟基戊酸等。天然高分子包括淀粉、纤维素、甲壳质、木质素等，这些高分子可被微生物完全降解。由于在自然界中酯基容易被微生物或酶分解，所以化学合成生物基高分子大多是分子结构中含有酯基结构的脂肪族聚酯，可以用化学合成法生产的有生物降解高分子，包括聚乳酸、聚己内酯、多酚、聚苯胺、聚碳酸酯等。共混型的可完全生物降解材料是指将两种或两种以上的生物基高分子混合而成。目前，研究较多的是由天然高分子和化学合成可完全降解高分子的共混物^[2]。

1.1.2 国内外生物基高分子商业化和产业化现状

从 1990 年到 2020 年，全球高分子材料产品将从几百万吨增加到 2 亿吨以上，大量地消耗不可再生的石油资源^[3]。我国石油资源短缺，能源严重依赖进口，仅在 2004 年，我国就

进口了 1.2 亿吨原油，还不包括石油产品。据发表的国家统计局的数据，2006 年 1~4 月，我国就生产了 617 万吨塑料制品，比 2005 年同期增长了 9.0 %。大量地使用塑料，产生了严重的“白色污染”。所以，推动“可降解塑料”的应用乃至催生一个新的“以可再生资源为原料”的新材料产业已成为我国新材料发展的一个重大方向，同时也是实现“循环经济”的重要环节^[4]。

20 世纪 90 年代，发达国家已经开发成功代替石油原料的可再生化学品，并实现了产业化。我国也在这方面开展了不少工作，比较成功的是用发酵法生产聚丙烯酰胺。进入 21 世纪，世界各国加紧了可再生资源代替石油原料生产化学品的开发力度，并进一步加快了非食用可再生资源如农业植物秸秆和城市纤维废料的利用研发进程。如从 1996 年开始，美国能源部同玉米湿磨协会（CAR）、国家玉米种植协会（NCGA）和 GENENCOR 在内的美国企业合作，制定通过使用可再生农作物资源，加强美国经济可持续发展的保障，即 2020 年农作物可再生资源可持续发展规划。我国也将开发新的可再生资源替代石油列入国家重点科技攻关计划。

在国外，许多跨国公司研发了生物基高分子产品，其中最有代表性的是美国 Nature-Work 的聚乳酸（PLA），已在美国建成了 14 万吨的生产能力。德国 BASF 公司的 Ecoflex 产品也有 5 吨的产量。美国 ADM 联手美国 Metabolix 共同开发聚羟基脂肪酸酯（PHAs）的大规模生产，计划 5 万吨的产量。美国宝洁公司 P&G 联手日本 Kaneka 开发的聚羟基脂肪酸酯 NodaxTM 系列等。

目前国内外产量最大的、来源于可再生资源的生物基高分子为生态塑料，生态塑料可分为聚乳酸（PLA）、聚羟基脂肪酸酯和淀粉塑料。

国内许多大型企业，特别是生物技术企业加入到生态塑料的研发中，包括华北制药厂、安徽丰原集团、华源生命、吉林酒精、鲁抗、星湖集团、江苏南天集团、浙江海正集团等。江苏的仪征集团已经开发成功了用 PLA 制作各种纺织品的技术。河南的飘安集团在生态材料的成型工作中也取得不少突破。我国已建或拟建的聚乳酸项目见表 1-1。

表 1-1 我国已建或拟建的聚乳酸项目

企 业	建设阶段	现在产量或用量	拟建设规模	投资规模或用途
浙江海正	实验室装置	300t/年	10000t/年	未知
上海同济	实验室规模	未知	1000t/年	未知
河南飘安	实验室规模	未知	10000t/年	无纺布
江苏九鼎	实验室规模	1000t/年	10000t/年	薄膜、包装用
Sinola 和凯能	未知	未知	20000t/年	3700 万美元
哈尔滨威力达	未知	未知	10000t/年	5000 万美元
济南新合纤	未知	未知	10000t/年	未知
华源集团	未知	未知	20000t/年	用于纤维
秦皇岛丽华	未知	未知	20000t/年	3000 万美元
安徽丰原等	未知	未知	未知	未知
长春应用化学研究所	半工业装置	未知	未知	未知

同时国内也产生了许多较小的用生物技术生产生态塑料的企业，包括天津国韵生物科技公司、宁波天安生物材料公司、广东联亿生物工程公司和江苏南天集团等，主要用微生物发

醇技术生产聚羟基脂肪酸酯 (PHAs), 使中国成为目前世界生产 PHAs 品种最多、产量最大的国家。国内外已建或拟建的聚羟基脂肪酸酯项目见表 1-2。

表 1-2 国内外已建或拟建的聚羟基脂肪酸酯项目

企 业	生产时间	产量	拟建设规模	生产 PHAs 种类
奥地利 btifAG	1980—1995 年	100t/年	技术出售	PHB
德国 Biomers	Chemie Linz 技术	1000t/年	1000t/年	PHB
英国 ICI	1981—1998 年	350t/年	技术出售	PHBV
美国 Monsanto	购买 ICI 技术	无生产	技术出售	PHBV
美国 Metabolix	1980 年至今	未知	未知	P(3HB-4HB)
美国 ADM	与 Metabolix 合作	5 万吨/年	利用 ADM 的设备	P(3HB-4HB)
美国 P&G	未知	5000t/年	未知	PHBHHx
巴西 Biocycle	1985 年至今	100t/年	未知	PHB
天津北方食品公司	1996—2000 年	10t/年	未知	PHB
江门生物技术中心	1998—2002 年	10t/年	未知	PHB 和 PHBHHx
广东联亿生物公司	2000 年至今	5t/年	未知	PHB 和 PHBHHx
宁波天安生物材料公司	2000t/年	1000t/年	未知	PHBV
江苏南天集团	未知	10t/年	未知	PHB
深圳奥贝尔科技公司	2004 年至今	未知	未知	PHBV

注: PHB, 聚羟基丁酸酯; PHBV, 羟基丁酸和羟基戊酸共聚物; PHBHHx, 羟基丁酸和羟基己酸共聚物; P(3HB-4HB), 3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸共聚物。

目前, 我国生物材料的产业化水平还十分低下, 生物材料的产业化水平严重落后于生物材料研究水平, 究其原因, 主要有以下几点。

首先, 现阶段 PLA 和 PHAs 等环境友好材料属于新兴的材料产业, 在价格方面, 聚丙烯的价格低于 1 美元/公斤, 而一些最便宜的生物可降解塑料的价格也需要 3~6 美元/公斤, 因而还不能与大量生产的以石油工业为基础的塑料材料进行直接的竞争。

其次, 在生产环节上, 由于生产工艺复杂, 大规模工业化技术还不成熟, 生产成本较高, 比如, 决定微生物合成 PHAs 费用居高不下的主要因素之一是底物, 即用于生产 PHAs 的原料。

再者, 目前国内大部分生物基材料的研究都由政府提供, 开发基金和风险基金未能积极投入。应该组织强有力的相关机构大力推动生物基材料的发展和应, 并鼓励大型公司致力于生物基材料的应用。

最后, 由于宣传力度不够, 普通人对其的关注度不是很高, 亟待普及和获得更大的市场需求。

所以, 生物基高分子材料的商业需求是极大的, 有很大的发展空间, 但目前的生物基高分子产业还处于投入期, 未能形成足够规模的产业链, 但是随着石油资源的不断减少, 国内外对生物基高分子材料的重视和投资, 生物基高分子材料将取而代之, 成为一个支柱产业^[5]。

1.1.3 生物基高分子应用与发展

各式废弃塑料对环境的危害已经日趋严重, “白色污染”已成为当今危害环境的世界性公害, 必然会导致替代产品的出现。发展清洁、可再生的新型塑料替代石油基塑料, 缓解环境污染, 是当前世界各国都倡导的绿色产业^[6]。生物基全降解高分子材料采用资源丰富、可再生的生物质为原料, 可在微生物及动植物的作用下, 将材料完全转化成 CO₂、H₂O、