

戈进杰 编著 ●

生物降解高分子材料 及其应用



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

生物降解高分子材料及其应用

戈进杰 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

生物降解高分子材料及其应用/戈进杰编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.9
ISBN 7-5025-3974-3

I. 生… II. 戈… III. 生物降解-高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 051963 号

生物降解高分子材料及其应用

戈进杰 编著

责任编辑: 王苏平

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 15¼ 字数 425 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3974-3/TQ·1569

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书在广泛收集国内外资料的基础上,围绕着生物降解高分子材料近几年研究开发新动向,对降解材料的原料选择、生产工艺、材料的使用领域、生物降解的研究和评价方法等作一比较系统的介绍。本书的特点是内容比较系统完整,涵盖了生物降解材料的理论研究与开发应用的主要领域和前沿,理论与开发并重,注意广度与深度结合,并运用材料生命周期评价法对生物降解材料的现状和发展趋势作了分析。在基础理论方面力求由浅入深,以满足大专院校的师生和广大科技工作者的需要,在应用开发方面,致力于介绍当前国内外的研究与现状,特别是开发种类和水平以及未来的发展趋势,以便对相关化工行业的技术人员以及投资经营者提供一些启示。

前 言

高分子材料科学与技术，在近半个世纪以来得到了迅猛的发展并以其卓越的性能和低廉的价格进入了人们的衣食住行的每个方面，而且在工业生产、运输、建筑、环保等行业已显示其大量消费的趋势。目前全世界的塑料年产量已超过 1.4 亿吨。如此巨大的生产量所带来的负面效应是消耗大量的石油资源和废弃物的处理问题。使用减量化和再回收利用是减少塑料废弃物的基本方针。但由于存在技术和能源上问题，目前再回收利用率还不到 1%，因此当前的处理方法还是以填埋和焚烧为主。众所周知，填埋将占用宝贵的土地资源，焚烧将污染空气环境。因此大力开发环境友好的生物降解材料已在世界范围内蓬勃掀起。

本书在广泛收集国内外资料的基础上，围绕着生物降解材料近几年研究开发新动向，对降解材料的原料选择，生产工艺，材料的使用领域，生物降解的研究和评价方法等作一比较系统的介绍。本书的特点是内容比较系统完整，涵盖了生物降解材料的理论研究与开发应用的主要领域和前沿，理论与开发并重，注意广度与深度结合，并运用材料生命周期评价法对生物降解材料的现状和发展趋势做了分析。在基础理论方面力求由浅入深，以满足大专院校的师生和广大科技工作者的需要，在应用开发方面，致力于介绍当前国内外的研究与现状，特别是开发种类和水平以及未来的发展趋势，以便对相关化工行业的技术人员以及投资经营者提供一些启示。

参加本书编写的有施兴海、吴睿和王珉。另外对所有支持和关心过本书编写和出版的人员表示衷心的感谢。

戈进杰

2002.6.18

作者简介

戈进杰，留日博士，男，1960年9月生。复旦大学高分子科学系，环境友好材料研究室主任，日本九州大学森林资源科学系特别研究员，日本木材化学学会会员，美国化学学会会员。1990~1996年在日本九州大学从事环境友好高分子材料的研究和开发，并获硕士和博士学位。1996年应邀回国在复旦大学从事博士后研究，负责筹建了生物降解材料研究室，并先后承担了中国博士后科学基金、国家教委留学回国人员科研基金、上海市教委重点学科基金、上海市科委环境保护科学技术发展基金和国家自然科学基金重点基金等项目，项目水平达到国际先进水平。已发表论文五十几篇。在推进我国的林产学、生物学、医学、高分子科学和环境生态学等多学科交叉等方面具有一定的贡献。由此被授予“上海市首批在站优秀回国留学博士”称号。

目 录

第 1 章 总论	1
第 1 节 高分子降解性概念	3
一、高分子材料的降解性	3
二、生物降解高分子现状	4
三、降解高分子的分类	5
四、生物降解试验评价法	7
第 2 节 合成高分子的生物降解性	8
一、高分子结构与降解性关系	9
(一) 高分子结构的降解性	9
(二) 常见高分子主链的降解性	10
二、常用高分子的降解性	12
第 3 节 高分子降解理论	15
一、降解形式与特点	15
二、生物降解特点	17
三、光降解	18
(一) 光降解概述	18
(二) 光降解机理	19
(三) 光降解高分子的类型	19
四、光-生物复合降解	20
第 4 节 生物降解材料的现状	21
一、降解材料的必要性	21
二、目前处理现状与对策	22
三、生物降解评价法	30
第 5 节 降解高分子开发与设计	30
一、生物降解型	30
(一) 掺混型	31
(二) 结构型	31

二、光分解型	35
(一) 引入光敏基团	35
(二) 添加光敏剂	38
三、光-生物降解聚合物	40
四、生物降解的课题	41
(一) 生物崩解型塑料	41
(二) 完全降解型塑料	42
参考文献	43
第2章 天然高分子	48
第1节 淀粉	48
一、淀粉基生物降解高分子	48
二、淀粉的结构与性质	51
三、淀粉降解机理	52
四、淀粉改性方法	54
(一) 糊精的制备	54
(二) 酸改性淀粉	56
(三) 淀粉的氧化改性	57
(四) 交联淀粉	61
(五) 淀粉磷酸酯	63
(六) 淀粉黄原酸酯	65
(七) 淀粉的醚化	66
(八) 淀粉的接枝共聚	68
五、淀粉基聚合物的制造	73
(一) 物理共混	73
(二) 化学共聚	78
(三) 热塑性淀粉	78
(四) 全淀粉塑料	78
(五) 微结构混合	79
六、问题与前景	79
第2节 纤维素	80
一、前言	80
二、结构及性质	81
三、化学性质	84

(一) 降解反应	84
(二) 还原反应	87
四、纤维素的预处理	88
(一) 化学预处理方法	88
(二) 物理预处理方法	91
(三) 生物技术	95
五、化学改性	95
(一) 酯化	96
(二) 醚化	103
(三) 纤维素的接枝共聚	105
(四) 纤维素的交联	108
六、物理性质	110
七、纤维素膜及塑料	112
(一) 纤维素膜	112
(二) 纤维素塑料	113
八、纤维素塑料降解性	116
第3节 甲壳素与壳聚糖	118
一、甲壳素的来源	118
二、甲壳素的性质	120
三、甲壳质(胺)和壳聚糖的改性	121
四、甲壳素基生物降解高分子	125
五、壳聚糖-纤维素复合材料	128
六、壳聚糖-淀粉复合材料	134
第4节 木质素	136
一、前言	136
二、木质素的分离与性质	136
三、木质素的结构	137
四、木质素的化学性质	139
(一) 制浆反应	139
(二) 木质素的漂白反应	145
(三) 木质素的降解	147
(四) 木质素的化学改性	149
五、木质素的应用	155

第5节 木质纤维素与木质原料	157
一、木质纤维素	157
(一) 概述	157
(二) 木质纤维素与热固性聚合物的复合	158
二、木质原料	161
(一) 木质生物原料的化学液化	162
(二) 木质生物原料化学液化制备燃油	165
(三) 木质塑料	166
(四) 甘蔗渣聚氨酯	166
第6节 废弃植物原料的液化及其聚氨酯的合成	167
一、前言	167
二、基于树皮(缩合单宁)的聚氨酯材料	170
(一) 单宁聚氨酯模型化合物的合成	171
(二) 用单宁合成生物降解性聚氨酯弹性体	175
(三) 用树皮合成生物降解性聚氨酯材料	178
三、废弃天然纤维素的液化	180
四、其他废弃植物原料的液化	186
(一) 稻草和米糠	186
(二) 玉米棒芯	190
第7节 蛋白质	193
一、蛋白质的组成和性质	193
(一) 蛋白质的组成	193
(二) 蛋白质的性质	194
二、蛋白质的改性	195
(一) 物理改性	195
(二) 化学改性	196
三、蛋白质的生物降解原理	203
四、蛋白质的应用	203
第8节 天然橡胶型高分子的生物降解	204
一、前言	204
二、未加硫的天然橡胶的分解微生物	205
三、加硫橡胶制品的微生物劣化	205
参考文献	206

第3章 生物合成塑料	217
第1节 微生物合成塑料	218
一、聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 的微生物合成	219
(一) PHB 的合成	222
(二) PHB 的性质	227
二、共聚聚酯 PHBV 的微生物合成	228
(一) <i>A. eutrophus</i> 生产的共聚聚酯	228
(二) PHBV 的生物合成途径	230
(三) PHBV 的性质、生产及应用	231
三、微生物聚酯的生物分解性	233
四、聚羟基链烷酸 (PHAs)	235
(一) 合成 PHAs 的微生物	236
(二) 葱头假单胞菌合成 PHAs	238
五、PHB 和 PHBV 的加工应用	239
六、微生物聚酯的前景	240
第2节 转基因植物合成塑料	241
一、转基因拟南芥生产 PHB	241
二、转基因油菜种子生产 PHB	243
三、转基因淀粉类作物生产 PHB	243
四、转基因棉花改善棉纤维品质的探索	244
五、利用转基因植物生产新一代 PHA 的研究	244
第3节 微生物多糖	244
一、前言	244
二、微生物纤维素的生产	245
第4节 微生物聚氨基酸	247
一、微生物合成	247
二、结构与物性	248
第5节 酶作催化剂聚合物的合成	249
一、酶催化聚酯合成	250
(一) 线性单体的缩合反应	250
(二) 内酯开环聚合合成聚酯	252
二、聚糖酯	253
三、酶促合成法与化学合成法的结合使用	254

第6节 生物合成塑料的问题与展望	254
参考文献	257
第4章 生物降解性聚酯	262
第1节 脂肪族聚酯	262
一、概述	262
二、脂肪族聚酯降解原理	266
三、聚酯结构对生物降解性的影响	267
四、聚酯的合成	268
(一) 缩合聚合	268
(二) 扩链反应	271
(三) 开环聚合	272
第2节 聚乙醇酸	280
一、聚乙醇酸的性质	280
二、聚乙醇酸的合成	281
三、聚乙醇酸的生物降解性	283
四、聚乙醇酸及其共聚体的用途	284
第3节 聚乳酸	284
一、概述	284
二、聚乳酸的合成	286
三、聚乳酸的性质	288
四、聚乳酸的改性	290
五、聚乳酸的降解性	291
六、生产与应用	292
七、聚乳酸的发展方向	294
第4节 聚- ϵ -己内酯	295
一、聚- ϵ -己内酯的合成与性质	295
二、聚- ϵ -己内酯的共混和应用	296
三、聚- ϵ -己内酯的降解性	298
四、聚- ϵ -己内酯的应用	298
第5节 新型光学活性聚酯	298
一、聚酯的合成	298
二、聚酯的性质	299
第6节 其他类型聚酯的合成	301

一、PHB 的合成	301
(一) 3-羟基丁酸的合成	301
(二) PHB 的化学合成	304
二、共聚酯酯的合成	306
三、聚碳酸酯的合成	307
四、聚酯酰胺的合成	310
五、具有特殊官能团的聚酯的合成	313
(一) 含四氢呋喃环的聚酯	313
(二) 引入特性官能团、组分	313
六、脂肪族聚酯与芳香族聚酯的共聚物	314
七、具有环状醚的聚酯的合成	317
八、聚甲基丙烯酸酯的合成	317
(一) 甲基丙烯酸酯非官能性单体	317
(二) 甲基丙烯酸酯官能性单体	320
(三) 甲基丙烯酸多元醇酯	321
第 7 节 聚酯共聚物和共混物的应用	323
一、L-丙交酯与内酯的共聚	323
二、聚酯类生物降解性纤维	323
三、聚酯-PVA 共混	324
四、LDPE/PCL 共混	324
参考文献	325
第 5 章 水溶性聚合物	331
第 1 节 前言	331
第 2 节 聚乙二醇	334
一、聚乙二醇概述	334
二、聚乙二醇的溶解性能	335
三、聚乙二醇的化学性质	336
四、聚乙二醇的生物降解性	337
第 3 节 聚丙二醇	338
第 4 节 聚乙烯醇	339
一、聚乙烯醇的结构	339
二、聚乙烯醇的特点及制备方法	340
三、聚乙烯醇的应用	340

四、聚乙烯醇的生物降解性	341
五、聚乙烯醇的改性处理	341
第5节 聚丙烯酸盐的生物分解性	343
参考文献	343
第6章 生物降解的实验方法与塑料生命周期评价	345
第1节 生物降解的实验与测试方法	345
一、生物降解的定义	345
二、高分子降解分析方法	346
三、降解试验方法	347
四、生物降解塑料的评价标准化	351
五、影响塑料生物降解速度的因素	358
第2节 降解塑料生命周期的环境与经济评价	363
一、生命周期评价的定义	363
二、塑料生命周期的分析和评价	364
三、降解塑料的生命周期评价	369
四、降解塑料的问题与将来展望	371
参考文献	372
第7章 酶与生物降解性	374
第1节 纤维素酶	375
一、纤维素酶的组成及分子结构	375
二、纤维素酶的合成	379
三、纤维素酶的基因结构及其表达	380
四、纤维素酶降解的机制	381
五、纤维素酶的应用	384
六、纤维素酶研究的新动向	387
第2节 淀粉酶	388
一、淀粉酶的分类	389
二、淀粉酶的应用	394
第3节 木质素酶	395
一、降解木质素的微生物	396
二、木质素降解酶	397
三、木质素酶的应用	398
第4节 PHA 解聚酶	399

参考文献	401
第 8 章 生物降解材料在环境领域的应用	404
第 1 节 生物降解材料急需开发的领域	404
第 2 节 水域环境中生物降解材料的应用	404
第 3 节 容器包装材料中生物降解材料的应用	405
一、容器包装材料中的降解材料	405
二、淀粉基包装塑料的开发	407
三、制造方法介绍	408
第 4 节 农用地膜	409
第 5 节 玩具及体育器械中生物降解材料的应用	410
第 6 节 发动机油料中的应用	411
第 7 节 高吸水材料的应用	413
一、高吸水聚合物	413
二、高吸水材料的应用	413
三、国外发展状况	414
四、国内发展状况	414
五、发展预测	415
第 8 节 单宁聚氨酯的降解性和抑菌性	415
一、单宁聚氨酯的降解性	416
(一) 单宁聚氨酯材料化学回收的研究	416
(二) 单宁聚氨酯的室内土壤微生物实验	419
二、单宁聚氨酯的抑菌性	424
(一) 概述	424
(二) 单宁及单宁聚氨酯的抑菌性	427
参考文献	430
第 9 章 降解材料在医学领域的应用	432
第 1 节 医用生物降解高分子产生背景	432
第 2 节 在生物组织中的应用	437
一、骨固定材料	437
二、人造皮肤	438
三、胃食道吻合管	439
四、人体硬组织修复材料	439
五、组织引导再生中的生物膜	440

第3节 医用手术吸收性缝合线	440
一、手术缝合线的历史	441
二、医用手术缝合线的要求	442
三、缝合线的分类	443
四、缝合线开发近况	444
五、生物降解医用纤维的研究展望	448
第4节 生物高分子胶体	449
一、生物高分子胶体的产生和作用	449
二、开发历史	450
三、医用胶粘剂的粘合机理	450
四、医用胶粘剂的分类与用途	451
第5节 在药物缓释体系中的应用	453
一、可生物降解材料的药物缓释原理	453
二、降解材料的设计	456
三、发展趋势与展望	463
第6节 微胶囊	464
一、高分子药物释放微胶囊	464
二、微胶囊的开发历史	465
三、微胶囊的制备与应用	467
参考文献	469

第 1 章 总 论

人类通常是以材料的使用作为文明的一个重要里程碑。例如历史上的石器时代、青铜器时代和铁器时代就是以材料的性质来划分的。而作为现代文明三大支柱（能源、材料、信息）之一的现代材料，包括了金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三大类。直至 20 世纪才出现的新材料——合成高分子材料的发展更是突飞猛进。从 Staudinger 于 1932 年提出大分子学说，奠定了高分子学科的基础为开始，到 1935 年杜邦公司成功地合成出尼龙 66，直至现在短短的 60 多年时间，高分子材料已经渗透到国民经济各部门和人们生活的各个方面。今天，世界合成高分子材料的年产量已经超过 1.4 亿吨，其中，美国和欧洲各 3000 万吨，日本 1200 万吨，中国约 800 万吨；以体积计，早已超过钢铁，成为人类使用量最大的材料品种。合成高分子材料和钢铁、木材和水泥并列为材料领域的四大支柱。如今，高分子材料的使用量在某种意义上已经成为衡量一个国家工业化程度和人民生活水平的重要标志。随着社会的不断进步，人们的生活水平日益提高，高分子材料在日常生活中的使用量越来越大。然而事物总有正反两方面，在 高分子材料给人们生活带来便利，改善生活品质的同时，其使用后的大量塑料废弃物也在与日俱增，给人类赖以生存的自然环境造成了不可忽视的负面影响。首先大量生产高分子材料会增加天然资源的消耗，长此以往将会给自然资源带来一定的负面影响。因为绝大多数的合成高分子材料来源于石油化工，而石油是一种不可再生资源。目前全球石油储量约有 800 多亿吨，而全世界每年的石油消费量超过 30 亿吨。照目前的消耗速度，数十年后，高分子材料工业将面临无米下锅的困境。另外，高分子材料的废弃物也将给环境污染带来一定的负面影响，因为高分子材料