

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.06.028

聚羟基烷酸酯高分子材料改性研究进展^{*}

刘慧芳¹, 江南², 毛海龙¹, 王战勇¹

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国石油工程建设公司华东设计分公司, 山东青岛 266071)

摘要: 综述了近年来生物基聚合高分子材料聚羟基烷酸酯(PHA)的化学改性、物理改性及生物改性的研究进展, 对PHA的发展趋势进行了展望。

关键词: 聚羟基烷酸酯; 改性; 进展

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)06-0131-04

Research Progress on Modification of Polyhydroxyalkanoate Polymer Materials

Liu Huifang¹, Jiang Nan², Mao Hailong¹, Wang Zhanyong¹

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. East China Design Branch, China Petroleum Engineering & Construction Corporation, Qingdao 266071, China)

Abstract: Research progresses of the modification methods for bio-based polymeric material polyhydroxyalkanoate(PHA) in recent years were summarized, which included the chemical modification, physical modification, biological modification methods. The development of PHA in the future was prospected.

Keywords: polyhydroxyalkanoate; modification; progress

近年来,随着石油资源的日益枯竭导致的石油价格上涨,以及石油化工来源塑料的难降解导致的环境污染,使得国内外研究人员开始致力于非石油来源的可降解塑料的研究^[1-2]。聚羟基烷酸酯(PHA)是一类微生物合成的胞内聚酯,因其与传统石油化工类塑料具有相似的性质,又具有良好的生物降解性能,吸引了越来越多研究人员的关注,被认为是石油基塑料的环境友好型替代品^[3-4]。PHA能够在自然界通过微生物降解为二氧化碳和水等无害于环境的物质。尽管PHA有着生物降解性、生物相容性等优点,但是在实际应用中PHA本身存在的一些缺陷也暴露出来:如热稳定性较差、易水解、综合力学性能较差,造成其生产成本增大^[5]。针对PHA的缺点,研究人员开展了PHA的改性研究,以提高其综合性能。

PHA可根据其结构式中的碳原子个数分成两大类,一类是含有3~5个碳原子的短链PHA(scl-PHA),如聚-β-羟丁酸(PHB);另一类是含有6~16个碳原子的中长链PHA(mcl-PHA),如聚羟基辛酸酯(PHO)^[6]。在PHA家族中,PHB是最常见且研究最全面的品种,PHB是一种线型无支链同聚物,由3-羟基丁酸(3HB)聚合而成。此外,PHA家族中还有3-羟基丁酸/戊酸酯共聚物(PHBV)、聚3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯[P(3HB-co-4HB)]及PHO等。因此与其它生物降解塑料,如聚羟基乙酸(PGA)及聚乳酸(PLA)相比,PHA最大的优势在于其可以通过微生物菌种、给料以

及发酵过程的变化有效地改变PHA的结构,而结构多样性带来的性能多样化使其在实际应用中具有明显的优势,在实际生产应用中得到更多的青睐^[7]。

PHA的改性方法主要有化学改性、物理改性及生物改性。笔者对近年来PHA的改性研究进展进行了综述。

1 化学改性

PHA的化学改性,即在PHA分子基础上,通过PHA分子设计使其结构改变,合成新的聚合物,使其综合性能得到改善。PHA的化学改性方法主要包括接枝反应和嵌段共聚等^[8]。

1.1 接枝反应

PHA分子链上叔碳位的氢非常活泼,容易受到自由基引发剂的影响而脱去,形成大分子自由基,将其它功能分子接枝到PHA分子链上,使最终的PHA聚合物具有相应的接枝分子的功能,可实现对PHA性能的改善^[9]。PHB的接枝反应一般都是通过⁶⁰Co γ射线辐射引发完成的,主要有两种手段:一是将PHB单体与反应单体共同进行辐射,可以增加PHB自由基的利用效率,但是会产生严重的接枝单体凝聚;二是先将PHB单独进行辐射,然后再与反应单体在加热条件下进行反应,这种方法虽然使接枝单体的凝聚现象大

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31100099)

联系人:王战勇,博士,副教授,主要从事可生物降解塑料的研究
收稿日期:2014-03-24

大降低,但是 PHB 分子的自由基利用率也会降低。李文锋^[10]研究了 PHB 及 PHBV 的接枝反应,通过上述两种手段,成功地将 2-羟乙基丙烯酸甲酯(HEMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)分别接枝到 PHB 和 PHBV 上。

J. Li 等^[11]通过熔融法实现了对 PHBV 的两种接枝反应:将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到 PHBV 分子链的季碳位上;在过氧化二异丙苯(DCP)的引发作用下,将 PHBV 与聚碳酸丙烯酯(PPC)进行接枝混合。通过以上两种方法制备出 PHBV 与 GMA 和 PPC 的接枝产物 PHBV-g-GMA 和 PHBV-g-PPC。结果发现,PHBV 接枝 GMA 后,减少了 PHBV 的降解率,改善了 PHBV 的聚集成核现象;PHBV 接枝 PPC 后,使得 PHBV 的结晶度降低,晶球直径有所减小。

1.2 嵌段共聚

嵌段共聚的作用机制是将 PHA 分子链改性成双端带有羟基或羧基的分子片断,通过端基间的相互作用,将其它的功能性片段引入到 PHA 链上,从而得到拥有新性能的高分子聚合物^[12]。针对 PHB 进行嵌段共聚改性,比较新的方法是,通过原子转移自由基聚合(ATRP)的方法完成对 PHB 的嵌段共聚。例如,以简单的卤化物为引发剂,将 PHB 两端溴化,然后与丙烯酸叔丁酯单体进行氧化还原反应,形成新的三嵌段共聚物——聚丙烯酸叔丁酯-聚 β -羟基丁酸酯-聚丙烯酸叔丁酯(PtBA-PHB-PtBA)^[13]。

J. Ramier 等^[14]利用微波辅助开环聚合制得聚(3-羟基链烷酸酯)-嵌段-聚乳酸(PHA-b-PLA)二嵌段共聚酯。在微波照射下,PLA 在酸处理得到的单羟基化 PHA 大分子引发剂作用下进行开环反应,形成二嵌段共聚酯。在 115℃ 时,引发剂的效率值最大,接近于 1。实验结果发现,PHA-b-PLA 二嵌段共聚酯的热分解温度比 PHA 低,并且存在两个分解阶段,使得该共聚酯在日常生产中具有较大的应用潜力。L. Tripathi 等^[15]不但利用熔融法制备出聚 3-羟基丁酸酯-嵌段-聚-3-羟基己酸酯(PHB-b-PHHx)二嵌段共聚物,而且通过重组的 *Pseudomonas putida* KT2442 菌株成功制备出该二嵌段共聚物。

2 物理改性

PHA 物理改性最常用的方法是共混改性^[16]。例如将淀粉与 PHB 共混改性,一方面可提高 PHB 的生物降解性,另一方面还可降低其生产成本,但与淀粉共混后,淀粉较弱的力学性能会影响共混物的力学性能。PHA 与纤维素类化合物(乙酸丁酸纤维素、纳米纤维素等)的共混物得到了越来越多的关注。Liao Qi 等^[17]以乙酸丁酸纤维素和 PHBV 为原材料,通过挤压手段进行掺混,并对共混物的发泡特性进行了研究。结果发现,加入乙酸丁酸纤维素,增加了共混物

的溶解度、熔融黏度及弹性,并且 PHBV 均匀地分布在发泡后的共混物中。

Y. M. Corre 等^[18]将 PHA 和 PPC 按照一定比例通过干混挤压手段加工成目标样品。热力学性能结果表明,PPC 降低了 PHA 的结晶温度并拓宽了结晶温度范围,提高了其玻璃化转变温度(T_g)。由于 PPC 的高延展性,使得 PHA 的易碎性得到改善。当 PPC 的质量分数达到 60% 时,PHA 的弱应变性可提高 200%。断裂应力和弹性系数随着线型纯 PHA 含量的减少而降低。

除上述的干混挤压手段外,PHA 的物理共混改性还可通过熔融方法实现。Han Lijing 等^[19]通过熔融手段,将 PLA 与 P(3HB-co-4HB) 进行共混,研究了 P(3HB-co-4HB) 对 PLA/P(3HB-co-4HB) 共混物的混溶性、相形态、热力学特性、力学性能和可生物降解性的影响。结果表明,P(3HB-co-4HB) 可均匀地分散在 PLA 中。 T_g 随着 P(3HB-co-4HB) 含量的增加而提高。加入 P(3HB-co-4HB),提高了 PLA/P(3HB-co-4HB) 共混物的冷结晶度,但降低了其拉伸强度和弹性系数。李志庭^[20]通过物理熔融手段实现了对 3-羟基-4-羟基脂肪酸共聚酯(P3/4HB)的改性。将 P3/4HB 与聚丁二酸丁二酯(PBS)以任意比熔融共混,并对改性后的共混物结晶行为和非等温结晶动力学进行了研究。结果发现,PBS 与 P3/4HB 具有良好的相容性,共混物中 PBS 的结晶动力学参数几乎没有变化,P3/4HB 也没有产生异相成核作用;由于 PBS 的结晶速率快,有利于缩短共混材料的成型周期,同时 P3/4HB 可以明显改善 PBS 的韧性,两者的加工性能都得到进一步提高。

3 生物改性

PHA 的生物改性是指通过微生物发酵,利用不同碳源和发酵操作条件,在 PHA 分子链的链端引入其它功能羟基脂肪酸的链节单元,以改善 PHA 本身的性能^[21]。在生物改性制得的 PHA 中,研究比较广泛、改性比较成功的是 PHB 及 PHBV 等。

英国 ICI 公司利用真养产碱杆菌,以葡萄糖和丙酸为发酵原材料,进行 PHBV 的规模化生产^[22]。在以葡萄糖为基质合成 PHB 的过程中,向真养产碱杆菌培养基中加入奇数碳的有机酸作为前体,真养产碱杆菌就能在胞内积累 PHBV,并且可以通过调节有机酸与葡萄糖的比例来控制 PHBV 中羟基戊酸(HV)的含量,由此来获得 HV 单元含量不同的共聚物。该共聚物由于 HV 的存在,羟基丁酸(HB)和 HV 单元无规律地分布于分子链中,破坏了原有分子的结构规律性,降低了材料的结晶度和熔点,且改善了 PHB 的溶解性、拉伸强度和弹性系数,使产品获得了更广阔的应用空间。

早在 20 世纪,豚鼠气单胞菌就被用来实现对 3- 羟基丁酸与 3- 羟基己酸的共聚酯 (PHBHHx) 的生物改性^[23]。研究表明,随着 3- 羟基己酸 (HHx) 含量的增加,发酵形成的 PHBHHx 的综合力学性能降低,但其断裂伸长率则提高。利用嗜水性气单胞菌 4AK4 改性的 PHBHHx,其性能与 HHx 含量密切相关,随着 HHx 含量的增加,PHBHHx 的熔点降低,而柔软性和断裂伸长率则提高^[24]。

N. Tanadchangsang 等^[25] 同样通过加入奇数碳的有机酸作为前体,实现了 PHA 的改性。但不同的是通过钩虫贪铜菌发酵,连续添加碳源生产聚羟基脂肪酸酯 [P(3HB-co-3HV-co-4HV)] 共聚酯。Wei Yuhong 等^[26] 也成功地通过钩虫贪铜菌成功制备出 P(3HB-co-3HV-co-4HV) 共聚酯。在 PHA 的胞内积累阶段, P(3HB-co-3HV-co-4HV) 共聚酯中的 3- 羟基丁酸酯 (3HB), 3- 羟基戊酸酯 (3HV) 和 4- 羟基戊酸酯 (4HV) 的含量随时间而变化,从而引起产物混溶性的变化。P(3HB-co-3HV-co-4HV) 本身良好的混溶性和较低的结晶度,使得 P(3HB-co-3HV-co-4HV) 共聚酯的延展性和断裂伸长率得到显著提高。通过碳源底物的控制进行共聚酯材料性质的调整。依赖于高含量的 3HB, 天然的 P(3HB-co-3HV-co-4HV) 共聚酯表现出独特的热性能和良好的力学性能。随着 3HV 和 4HV 含量的增加, P(3HB-co-3HV-co-4HV) 共聚酯的结晶度显著下降。

4 展望

PHA 是目前最具代表性的一类生物降解塑料,其良好的生物降解性和生物相容性,使其具有广阔的发展前景。化学改性和物理改性是 PHA 改性的主要方法。物理改性操作简单,且没有副产物产生;化学改性能有效、大幅度地裁剪并设计合成 PHA,适应于不同要求下的 PHA;而生物改性对反应条件要求比较严格,程序比较复杂。随着 PHA 改性技术的发展及其性能的完善,PHA 在塑料和医药工程产业中扮演的角色越来越重要,以 PHA 为原料制成的可降解一次性用品和医学生物支架的地位将会在未来越来越突出,可以预计,PHA 作为新型生物材料和功能材料将会得到迅猛发展。

参考文献

- [1] Wang Yan, et al. Chemical Research in Chinese Universities, 2012, 28(3):459-464.
- [2] 黄玉杰,等. 安徽农业科学, 2012, 40(34):16 751-16 755.
Huang Yujie, et al. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(34):16 751-16 755.
- [3] Chuah J A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1):331-338.
- [4] Papanephytous C P, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(4):876-886.
- [5] 刘克梅. PET/PHB 液晶共聚酯的合成与表征 [D]. 上海:华东理工大学, 2013.
Liu Kemei. Synthesis and characterization of PET / PHB liquid crystalline copolyesters[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2013.
- [6] Chaudhry W N, et al. Annals of Microbiology, 2011, 61(3):623-629.
- [7] 李伟. 生物降解高分子纳米复合材料的制备与性能研究 [D]. 长春:吉林大学, 2013.
Li Yi. Study on Preparation and properties of biodegradable polymers nanocomposites[D]. Changchun:Jilin University, 2013.
- [8] 王建清,等. 包装工程, 2011, 32(1):36-39.
Wang Jianqing, et al. Packaging Engineering, 2011, 32(1):36-39.
- [9] 丁勇超. 生物可降解聚羟基脂肪酸酯 P(3HB-co-4HB) 和 PHB 的填充改性研究 [D]. 汕头:汕头大学, 2011.
Ding Yongchao. Studies on the filling modification of biodegradable polyhydroxyalkanoates P3 / 4HB and PHB[D]. Shantou:Shantou University, 2011.
- [10] 李文锋. P34HB 结晶行为及玻纤增强 P34HB 复合材料的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2012.
Li Wenfeng. Study on the crystallization behavior of P34HB and P34HB / long glass fiber composite[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2012.
- [11] Li J, et al. Polymer Composites, 2012, 33(10):1 737-1 749.
- [12] 周洪福,等. 中国塑料, 2013, 27(9):6-10.
Zhou Hongfu, et al. China Plastics, 2013, 27(9):6-10.
- [13] 王会芬,等. 包装学报, 2013, 5(2):5-9.
Wang Huifen, et al. Packaging Journal, 2013, 5(2):5-9.
- [14] Ramier J, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, 50(7):1 445-1 455.
- [15] Tripathi L, et al. Microbial Cell Factories, 2012, 11. doi: 10.1186 / 1475-2859-11-44.
- [16] 吴丽珍,等. 塑料科技, 2012, 40(3):96-102.
Wu Lizhen, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(3):96-102.
- [17] Liao Qi, et al. Polymer Engineering and Science, 2012, 52(7):1 495-1 508.
- [18] Corre Y M, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(11):1 176-1 183.
- [19] Han Lijing, et al. Polymer Composites, 2012, 33(6):850-859.
- [20] 李志庭,等. 塑料, 2008, 37(6):54-56, 19.
Li Zhiting, et al. Plastics, 2008, 37(6):54-56, 19.
- [21] Ansari N F, et al. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2013, 170:690-709.
- [22] 于志方,等. 高分子通报, 2010(11):1-9.
Yu Zhifang, et al. Polymer Bulletin, 2010(11):1-9.
- [23] Kato M, et al. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, 45(3):363-370.

- [24] Gumel A M, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(2):580-605.
- [25] Tanadchangsang N, et al. Journal of Applied Polymer Science,

2013, 129(4):2004-2016.

- [26] Wei Yuhong, et al. International Journal of Molecular Sciences, 2011, 12:252-265.

我国己内酰胺产业链的3个变化趋势

西欧地区拥有22%的生产能力以及世界领先的聚合纺丝技术,己内酰胺产业产销平衡。东欧地区拥有14%的生产能力。该地区随着中下游产业的延伸和发展,会逐步由己内酰胺出口地区变为己内酰胺进口地区。美国拥有16%的生产能力。由于该地区具有完整的产业链,是未来推动己内酰胺产业发展的主要力量。该地区己内酰胺产销平衡的状态会随着经济发展的变化而变化。东亚(不包括中国大陆)地区拥有25%的生产能力,目前仍然是己内酰胺产业链产品的主要出口地,但是随着竞争力下降,产能规模会萎缩。

国内己内酰胺产业的发展势头良好。一是5家国有己内酰胺企业培养了己内酰胺产业链技术人才,生产的己内酰胺产品培育了锦纶6产业的企业和市场。虽然我国该产业完全依靠国内开发的工艺技术相对落后,但却拥有基础科学和技术开发的基础。二是两家引进己内酰胺国有企业依靠政府和中石化的坚强支持,占据了30%~40%的己内酰胺市场份额,平抑了国内己内酰胺市场价格,对国内锦纶6企业的发展起到了促进和保护的作用。三是中石化两家国有企业通过“产、学、研、设计”大力协同发展,经过十几年的研发和工业化试验,形成了具有自主知识产权的己内酰胺技术,为民营企业发展己内酰胺创造了条件。四是民营锦纶企业对己内酰胺产业的发展起到促进作用。2001~2013年,随着国有锦纶6企业的逐渐关闭,民营锦纶企业蓬勃发展,推动了我国己内酰胺产业链规模持续扩大。

我国目前己内酰胺产业链已形成己内酰胺的年生产能力为166.5万t。当前己内酰胺产业竞争激烈,将会产生3个变化趋势:一是生产方面,调减生产负荷会变得常态化,未来10年会出现己内酰胺产业第三次优胜劣汰局面;二是技术方面,企业会提升技术指标,提高产品质量会成为推动力,未来10年会出现研发浪潮;三是贸易方面,我国将由己内酰胺进口国向己内酰胺产业链资本输出、技术输出和产品输出等方向转变。

己内酰胺产业的发展也面临挑战,还受制于能源与环保等问题。目前生产1t己内酰胺大约需要3.2~3.6万t原油当量的资源,这也是己内酰胺产品价格受到原油价格支撑的主要原因。而生产PET大约需要1.2~1.4万t原油当量的资源,因此,原油价格上涨,涤纶的优势将增强。随着环保问题越来越受到重视,现有每生产1t己内酰胺生产装置的废液量为0.8~1.2t,很难符合绿色化学、化工的原则,尤其是环己烷氧化装置。研发以废液为原料,回收化学工艺是己内酰胺产业链必须承担的社会责任,同时也是增加己内酰胺经济效益的有效措施。另外,加大对己内酰胺生产工艺产生的 SO_x 、 NO_x 有害气体处理的投资也是己内酰胺生产企业必须承担的社会责任,环己酮肟肟化绿色化学工艺会加速世界

己内酰胺企业无羟胺化技术改造。

未来我国己内酰胺产业链发展首先要明确自身的定位。在市场方面,发达国家石化产业的战略发生调整,我国低劳动力成本拥有比较优势;在科技方面,目前我国己内酰胺产业链的科技水平和实力仍然与英国、德国和日本等有相当大的差距。虽然我国在消化吸收过程中对发达国家的技术有所创新,但是在基础和技术科学方面,特别是高分子材料科学方面,还需努力补课。

(工程塑料网)

预计2018年美天然聚合物市值将突破70亿美元

著名市场研究机构Transparency Market Research日前发表报告称,2012年美国天然聚合物市值为49.5亿美元,预计2018年有望突破70亿美元大关,增至71.2亿美元。2012~2018年期间,其需求复合年增长率将达6.2%。

天然聚合物是一种重要的生物塑料原料,经特殊工艺从动植物身上提取而来。近年来,随着低碳、环保理念的深入人心,该种聚合物越来越受到市场的追捧,大大降低了人们对石油基材料的依赖程度。

报告指出,得益于非耐用消费品、建筑、医疗等行业的稳健发展,加之其本身强大的环保优势,美国天然聚合物的市场需求正在逐年扩大。随着科学技术的不断发展,天然聚合物在骨关节、药物等医疗领域的应用范围日益扩大。

市场分析师称,非石油基及环境友好型塑料制品需求的走强是美国天然聚合物市场繁荣的主要驱动力。未来数年,医疗、包装、建筑、化妆品、粘合剂等行业将成为天然聚合物五大主要应用领域。

(中国聚合物网)

科莱恩和西门子开展商业合作

2014年5月29日,特种化学品公司科莱恩宣布与西门子燃料气化技术公司达成协议,将在共同研发的针对煤气化的新型耐硫变换技术领域开展商业合作。对于所有包含耐硫变换系统的西门子气化项目,该协议指定科莱恩为独家催化剂提供商。此次合作涵盖了所有全球项目,而商业化将尤其关注快速增长的中国煤化工市场。

科莱恩和西门子共同研发的先进耐硫变换技术通过优化和简化全厂设计,可显著降低总投资成本。通过整合两家公司的优势,使得西门子气流床气化炉能够使用广泛来源的燃料甚至是低阶煤生产合成气。科莱恩的ShiftMax®821催化剂的设计支持单次通过的变换工艺,无需进一步调整气化炉出口气体组成。简化后的工艺将采用更小和更少的反应器,而且不需要额外加入蒸汽调节反应器的温度。最高可减少20%变换系统的运行成本和30%的催化剂装填量。新的技术能够处理不同水气比与不同一氧化碳含量的合成气,从而提高整个工艺的可用性和可靠性。这是一种具有固有安全性的方法。由于不采用水蒸气来控制放热反应,因此不存在温度失控的风险。

(环球塑化网)