

聚丁二酸丁二酯基脂肪族聚酯合成、改性及降解的技术进展

高兆营 胡雪岩 苏婷婷* 王战勇

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 聚丁二酸丁二酯(PBS)基脂肪族聚酯是目前广受关注的可生物降解高分子材料之一,总结概述了其制备、改性、降解及应用等方面的进展。其中,PBS 基脂肪族聚酯的制备工艺主要包括熔融缩聚法、溶液聚合法、酯交换法和扩链法等,改性方法涵盖物理共混改性、增塑改性、扩链改性和交联改性等。此外,阐述了 PBS 基脂肪族聚酯生物降解方面的现状,包括土壤掩埋降解、微生物降解和酶降解等,最后概括了 PBS 基脂肪族聚酯的应用及未来发展方向。

关键词 聚丁二酸丁二酯,聚酯,制备,改性,降解

Progress in synthesis, modification and degradation of poly(butylene succinate) and its copolyester

Gao Zhaoying Hu Xueyan Su Tingting Wang Zhanyong

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Poly(butylene succinate) (PBS) and its copolyesters are one of the most popular biodegradable polymers. The research progress of their preparation, modification, degradation and processing application were summarized. The main preparation process of PBS and its copolyesters included melt polycondensation, solution polymerization, ester exchange and chain extension etc. The modified methods covered physical blending modification, plasticized modification, chain extension modification, and cross-linking modification. The degradation of PBS and its copolyesters were also summarized. It can be divided into soil burial degradation, microbial degradation, enzyme degradation and so on. Finally, the application and the direction of development of PBS and its copolyesters were further explained.

Key words poly(butylene succinate), polyester, preparation, modification, degradation

石油基高分子材料消费的不断增长,导致了石油资源的匮乏及环境污染等问题。这使得研发既拥有石油基高分子材料良好理化性能,又易于降解,且终端降解产物对环境无危害的生物可降解聚酯成为研究的热点。其中,聚丁二酸丁二酯(PBS)基脂肪族聚酯作为一类重要的可生物降解高分子材料更是备受瞩目^[1]。PBS 基脂肪族聚酯具有优异的降解性能,且通过调节其化学结构可以实现可控降解,同时 PBS 基脂肪族聚酯还具有良好的机械性能、热稳定性和加工性能,同时还具有化学性质稳定、易于储存和使用等优点。PBS 基脂肪族聚酯主要包括 PBS、

聚己二酸丁二酯(PBA)、聚丁二酸-苯基丁二酸丁二醇酯(PBSBS)、聚丁二酸-甲基丁二酸丁二醇酯(PBSM)、聚己二酸丁二醇-对苯二甲酸酯(PBAT)及聚丁二酸乙二酸酯(PES)等。目前,PBS 基脂肪族聚酯已广泛应用于食品包装袋、农用薄膜和缝合线等生活生产的各个领域。

1 PBS 基聚酯的制备

PBS 基聚酯的制备工艺主要为化学缩聚法和生物发酵法。化学缩聚法是 PBS 基聚酯制备工艺中较为普遍的方法,PBS 基聚酯的化学制备工艺主

基金项目:国家自然科学基金(31570097)

作者简介:高兆营(1990-),女,硕士研究生,主要从事生物降解高分子材料的研究。

联系人:苏婷婷(1978-),女,博士,副教授,主要从事生物降解高分子材料的研究。

要包括熔融缩聚法、溶液聚合法、酯交换法和扩链法等。而生物发酵法的合成成本较高,且终产物分子量较低,限制了其使用范围,在工业上应用极少。因此笔者仅就化学制备方法进行阐述。

1.1 熔融缩聚法

熔融缩聚法是将先将催化剂和丁二醇、丁二酸等单体在一定温度下完成酯化反应,随后将其置于较高温度和真空环境中发生缩聚反应生成线性 PBS 或其所对应的聚酯。Díaz 等^[2]通过两步熔融缩聚法,按 $n(1,4\text{-丁二醇}):n(\text{二羧酸})=1.2:1$ 的比例(质量比,下同)合成了聚(丁壬/丁二酸丁二醇酯)共聚物,其数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)分别介于 10900~17400 和 21300~32800 之间。李进博^[3]以 $n(\text{丁二醇}):n(\text{丁二酸})=1.15:1$ 的比例进行投料,加入 CO_2 氛围的 170°C 反应器中酯化反应 1.5h,随后放入 20Pa 的真空泵中在 205°C 下聚合反应 3.5h,最终得到 M_n 约为 6.9×10^4 的 PBS。

1.2 溶液聚合法

溶液聚合法是将丁二醇和丁二酸及不同的溶剂置于一定温度下反应,再将反应生成的水除去后使其在较高温度下发生缩聚反应进而获得聚酯。张昌辉等^[4]使用甲苯为溶剂,将丁二酸、丁二醇及不同催化剂在 140°C 下反应 1h 后减压蒸馏,并升温至 230°C 反应 3h,之后进行醇沉并真空干燥收集产物,产物 PBS 的 M_n 约为 $(2\sim 8.95)\times 10^4$,二氯化锡催化或氯化亚锡/对甲苯磺酸催化均具有较好的效果。

1.3 酯交换法

酯交换法是指在氮气氛围加入催化剂,将丁二酸二甲酯或丁二酸二乙酯和二元醇发生酯交换反应得到低聚物,再经脱甲醇或脱乙醇洗去单体得到产物。Zhou 等^[5]将己二酸(AA)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、1,4-丁二醇(BDO)在氮气气氛及 $190\sim 210^\circ\text{C}$ 下酯化反应 4h,随后加入钛酸丁酯在 $220\sim 250^\circ\text{C}$ 减压条件下缩聚合成了 M_w 为 76800 的聚己二酸丁二醇酯-丁烯呋喃二甲酸(PBAFs)共聚酯。Zeng 等^[6]将 $n(\text{丁二酸}):n(\text{丁二醇})$ 按 1:1.2 的比例在 190°C 氮气氛围下酯化 4h,然后在 220°C 真空条件下加入 0.1%(质量分数)钛酸四丁酯催化缩聚,获得 M_w 为 54100~76800 的羟基封端 PBS。

1.4 扩链法

扩链法是为了提高 PBS 基聚酯的分子量从而通过加入扩链剂使其官能团与 PBS 基聚酯的端羟基发生扩链反应的方法。何金欢^[7]以 $n(1,4\text{-丁二酸}):n(1,4\text{-丁二醇})$ 按 1.2:1 的比例和双催化剂对

甲苯磺酸/氯化亚锡及扩链剂己二酰氯在氯仿溶剂中进行反应最终确定反应时间为 50min,扩链剂含量 3%(质量分数),温度 140°C ,此条件下可获得 M_w 为 10.14×10^4 的 PBS。Fabbri 等^[8]以丁二酸、丁二醇和己二酸、二甘醇酸为原料制备羟基封端的 PBS-OH 和聚己二酸丁二醇酯 $[P(\text{BAxBDGy})\text{-OH}]$,随后以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为扩链剂,将其与 PBS-OH 和 $P(\text{BAxBDGy})\text{-OH}$ 放入氮气氛围中进行扩链反应获得多嵌段高分子量共聚物 $\text{PBS}_m P(\text{BAxBDGy})_n$ 。

对 PBS 基聚酯的 4 种化学制备工艺的优缺点比较见表 1。

表 1 4 种 PBS 基聚酯化学制备工艺的优缺点比较

工艺类型	优点	缺陷
熔融缩聚法	流程时间不长且工艺较为简单,同时可获得较高分子量的聚酯	条件要求较为严格,需在真空和较高温度下进行反应,并在反应后期可能会出现某些副反应,导致获得材料的性能不佳
溶液聚合法	工艺较为简便,适于扩大生产	获得的聚酯的分子量分布范围较小,不易得到较高分子量的成品
酯交换法	获得的 PBS 基聚酯杂质少,力学性能较好	所获得的 PBS 基聚酯分子量大,能耗大,且所需时间较长
扩链法	工艺高效、方便,成本低,反应时间短,也可使 PBS 基聚酯力学性能有较大提高,可应用于工业进行批量生产	反应后期温度可高达 200°C ,会存在热氧化、脱酸、热降解等副反应

2 PBS 基聚酯的改性

虽然 PBS 基聚酯存在众多优势且已经被广泛使用,但在实际应用中其依旧存在缺点:如降解速率较慢、弹性模量较低、断裂伸长率较小、亲水性差和韧性不够等,为改善其不足,就需对其进行加工改性^[9]。PBS 基聚酯的改性工艺主要为物理改性和化学改性,物理改性能够直观地改善 PBS 基聚酯的力学性能,化学改性通常是借助化学试剂对原子立体结构进行重新排布,以改善其缺陷^[10]。

2.1 物理改性

共混改性是物理改性的主要手段。共混剂可以是小分子成核剂,如 SiO_2 、氧化石墨烯、 CaCO_3 、硅酸盐、高岭土和氮化硼等无机化合物,也可以是纤维素、甘油及淀粉等可生物降解化合物^[11],还可以是聚丙烯(PP)及聚碳酸酯(PC)等石油基高分子

材料^[12]。

Jin 等^[13]通过原位聚合法将 PBS 接枝到石墨烯,石墨烯充当成核剂改善了 PBS 的结晶速率,提高了断裂伸长率和拉伸强度,降低了球粒大小。Vincent 等^[14]制备了 PBS/PBAT/有机改性层状硅酸盐纳米复合材料,材料拥有较高的拉伸模量、储能模量、气体阻隔性能、热稳定性及生物降解性。Wang 等^[15]将淀粉和甘油及 PBS 熔融共混,发现添加甘油和淀粉使 PBS 的储能模量、结晶度变高,但结晶速率下降。Zhou 等^[16]将微纤化纤维素在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中分散均匀后,将其与 PBS 通过熔融纺丝技术复合获得了分散性/相容性良好,高拉伸强度/抗拉强度的复合材料。Lee 等^[17]通过双螺杆挤出获得红麻纤维素/PBS-g-马来酸酐(MA)复合物,MA 的加入,使材料相容性变好,红麻纤维素的添加,使复合材料的刚性、抗弯强度、弯曲模量及吸水性能均增大,但热稳定性降低。Deng 等^[18]将 PBS 和 PLA 通过熔融共混,当 $m(\text{PBS}):m(\text{PLA})=10:90$ 时,共混物达到共连续相形态,复合材料的杨氏模量和拉伸强度都随 PBS 含量的增多而下降。Kim 等^[19]制备了 PP/PBS/天然面粉复合材料,材料的拉伸性改变并不明显,但生物降解性提高,生产成本减小。

2.2 化学改性

化学改性指以 PBS 基聚酯为基础材料,引入增塑剂、扩链剂及交联剂等其他化学试剂,改变 PBS 基聚酯的空间结构或分子构象最终获得某方面性能更佳的高分子复合材料^[20-21]。

Kanitporn 等^[22]将接枝剂 *N,N'*-二环己基碳二亚胺(DCC)、PBS 和木薯淀粉在氯仿体系中搅拌 24h,获得淀粉-g-PBS,接枝率可高达 20%~30%,球晶急剧减小。Zhang 等^[23]运用原位聚合法,采用过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂制备了 PBS-PLA-PBS-g-CNC,发现 DCP 的添加可减小 PBS 在 PLA 中的球晶尺寸,增大 PBS 与 PLA 的相容性,材料储能模量和玻璃化转变温度(T_g)均提高。Wu 等^[24]用甲基丙烯酸缩水甘油酯做接枝剂制备 PBS/棕榈纤维复合材料,发现材料的耐水性、拉伸强度均得倒提高,结晶聚合物的熔融温度(T_m)减小, T_g 升高,复合材料在土壤中的生物降解性增强。

3 PBS 基聚酯的降解

PBS 基聚酯的生物降解实验大多集中在土壤掩埋降解和微生物降解两方面,还有一些直接使用

脂肪酶、降解酶或解旋酶进行降解,且一般线性脂肪族 PBS 基共聚物的降解速率快于芳香族共聚酯的降解速率,低分子量 PBS 聚酯的降解速率高于大分子量 PBS 聚酯,酶降解速率>微生物降解速率>土壤掩埋堆肥降解速率^[25]。

3.1 土壤掩埋降解

许国光等^[26]将 PBS 在堆肥土壤中掩埋,发现土壤 pH 迅速下降到 3.8 又回升,微生物的生长开始被抑制后又被促进,且土壤中微生物总数在第 10w 时为开始时的 5 倍,终产物为丁二酸、丁二醇及其低聚物。寇莹^[27]使用不同泥土对 PBS 进行降解研究,发现降解能力为堆肥土>污泥土>垃圾土>花园土。张敏等^[28]研究 PBS 在昆明农田腐殖土和弱碱性的西安花园土中的降解实验,发现 60d 后花园土中 PBS 的降解率为 4.7%,而腐殖土可高达 42%。Wu 等^[29]研究了堆肥条件下降解 PBS 薄膜并考察 PBS 降解产物对周围环境的影响,发现随着填埋时间的推移,PBS 薄膜表面裂纹和孔洞逐渐变多变大,剩余 PBS 质量和分子量持续下降,差示量热及 X 射线衍射表征发现 PBS 降解优先发生在非晶区。PBS 降解产物对植物生长危害不大,但是其造成的酸性环境严重影响绿豆发芽。Phua 等^[30]以马来酸酐和过氧化苯甲酰为交联剂与 PBS 及有机蒙脱土密炼制备的复合材料堆肥土壤中降解 180d,发现由于土壤中湿气和微生物的作用,使材料的基体部分中断粘结,形成微腔,导致聚合物链无规断裂、分子量减小,且复合材料阻隔性改善,但生物降解能力降低。

3.2 微生物降解

白俊岩等^[31]考察 *Pseudomonas aeruginosa* PBS1302 对 PBS 薄膜的降解,发现薄膜被降解后有片层剥落的现象,6d 薄膜降解率可达 36.9%。Lee 等^[32]在活性污泥中分离出的 *Burkholderia cepacia* PBSA-1 和 *Pseudomonas aeruginosa* PBSA-2 对 PBSA 降解活性很高,降解菌在 40d 内可将 PBSA 降解 78%。Abe 等^[33]在土壤中分离出 *Fusarium solani* WF-6,14d 内可将 PBS 降解至仅剩 2.8%。Kitamoto 等^[34]从植物叶围纯化出的酵母菌和在叶、水稻谷壳分离纯化的 *Pseudozyma antarctica* JCM 10317 对 PBS 和 PBSA 均表现出很强的降解活性。Mao 等^[35]使用 *Fusarium sp.*FS1301 对 PBS 膜进行降解,在 24d 时 PBS 的失重率可达到 80%。梅雪立等^[36]研究发现纯化的菌株 *Bionectria sp.* BFM-X1 对 PBS 薄膜具有较好的降解活性,14d 后,

PBS 失重率可高达 97.9%。

3.3 酶降解

李成涛等^[37]在菌株 ZM-P1 得到的 PBS 解聚酶经 30d 的降解,可使 PBS 的 M_w 由 2.89×10^4 降到 1.96×10^4 , M_n 由 4.73×10^4 降到 3.81×10^4 。Tan 等^[38]通过熔融缩聚将 PBS 和 PLA 合成得到聚(丁二酸丁二醇酯-左旋丙交酯)(PBSLA),并使用洋葱假单胞菌脂肪酶进行降解,发现随着 PLA 含量的增加,聚合物的降解速度逐渐变快。Shinozaki 等^[39]利用在 *Saccharomyces cerevisiae* 分离出了 PaE 酶,并对 PBS 及 PBSA 降解 24h,发现 PBS 及 PBSA 膜表面发生穿孔和部分溶解。Aamer 等^[40]从菌株 *Roseateles depolymerans* TB-87 中提取的解聚酶 Est-H 和 Est-L 均可将 PBS、PBSA 以及聚丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸-间苯二甲酸-乳酸(PBSTIL)水解。

4 结语与展望

PBS 基聚酯是目前备受关注的可再生高分子材料,是缓解资源短缺及倡导低碳环保的有效途径之一。但还是存在一些问题影响其推广应用:如单体来源单一、价格昂贵;生产工艺不够成熟;反应所需的催化剂效率不高,PBS 基聚酯进行改性的原料不能保证完全无毒无害无污染。

基于上述问题,PBS 基聚酯的未来相关研究应主要集中在以下方面:寻找更多更合适的 PBS 基聚酯的单体,使其来源丰富、价格低廉、降低输出成本;改善 PBS 基聚酯的生产工艺,使生产机制走向成熟;探索催化效率更高、产出效益更好的催化剂;探究新颖的 PBS 基聚酯的改性手段和方法来改善材料的性能。

参考文献

- [1] 高兆营,江南,刘慧芳,等.生物降解塑料聚丁二酸丁二酯(PBS)的改性研究进展[J].工程塑料应用,2015,43(5):136-141.
- [2] Diaz A, Franco L, Estrany F, et al. Poly(butylene azelate-co-butylene succinate) copolymers: crystalline morphologies and degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99(1):80-91.
- [3] 李进博.可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成[D].郑州:郑州大学,2013.
- [4] 张昌辉,张敏,赵霞.高相对分子质量可生物降解聚丁二酸丁二醇酯的合成[J].石油化工,2009,38(2):185-189.
- [5] Zhou W D, Wang X W, Yang B, et al. Synthesis, physical properties and enzymatic degradation of bio-based poly(butylene

- adipate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11):2177-2183.
- [6] Zeng J B, Jiao L, Li Y D, et al. Bio-based blends of starch and poly(butylene succinate) with improved miscibility, mechanical properties, and reduced water absorption[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2):762-768.
- [7] 何金欢. PBS 及 P(BS-co-1,2-PS)的二元酰氯扩链合成及其生物降解研究[D].西安:陕西科技大学,2012.
- [8] Fabbri M, Gigli M, Gamberini R, et al. Hydrolysable PBS-based poly(ester urethane)s thermoplastic elastomers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108:223-231.
- [9] Phasawat C, Vimolvan P, Saowaroj C, et al. Biodegradable plastics prepared from poly(lactic acid), poly(butylene succinate) and microcrystalline cellulose extracted from waste-cotton fabric with a chain extender[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2015, 23(1):114-125.
- [10] Phua Y J, Chow W S, Mohd Ishak Z A. Mechanical properties and structure development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling[J]. Express Polymer Letters, 2011, 5(2):93-103.
- [11] Zhang X Z, Ma P M, Zhang Y. Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composites[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(7):2073-2085.
- [12] Ma P M, Denka G, Zhang Y, et al. Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297:402-411.
- [13] Jin T X, Liu C, Zhou M, et al. Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization[J]. Composites: Part A, 2015, 68:193-201.
- [14] Vincent O, Suprakas S R. Poly(butylene succinate) and poly[(butylene succinate)-co-adipate] nanocomposites[J]. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, 2012, 7:165-218.
- [15] Wang Wei, Zhang G X, Zhang W Z, et al. Processing and thermal behaviors of poly(butylene succinate) blends with highly-filled starch and glycerol[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(1):46-53.
- [16] Zhou M, Fan M, Zhao Y S, et al. Effect of stretching on the mechanical properties in melt-spun poly(butylene succinate)/microfibrillated cellulose (MFC) nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140:383-393.
- [17] Lee J M, Mohd Z A, Mat R T, et al. Mechanical, thermal and water absorption properties of kenaf-fiber-based polypropylene and poly(butylene succinate) composites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(1):293-302.
- [18] Deng Y, Thomas N L. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): ductility and phase inversion effects[J]. European Polymer Journal, 2015, 71:534-546.
- [19] Kim H E, Kim H J. Miscibility and performance evaluation of

- natural-flour-filled PP/PBS and PP/PLA bio-composites[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(5): 793-803.
- [20] Ma P M, Denka G, Zhang Yong, et al. Enhancement in crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly (β -hydroxybutyrate) by poly (butylene succinate) [J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(4): 907-923.
- [21] 孙海龙. 聚丁二酸丁二醇酯的研究进展[J]. *现代塑料加工应用*, 2013, 25(4): 50-53.
- [22] Kanitporn S I, Piyawit K, Suwabun C. Starch grafted poly(butylene succinate) via conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 95-102.
- [23] Zhang X Z, Zhang Y. Reinforcement effect of poly(butylene succinate) (PBS)-grafted cellulose nanocrystal on toughened PBS/polylactic acid blends[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 140: 374-382.
- [24] Wu C S, Liao H T, Jhang J J. Palm fibre-reinforced hybrid composites of poly(butylene succinate): characterisation and assessment of mechanical and thermal properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(12): 3443-3462.
- [25] Eubeler J P, Bernhard Marco, Knepper T P. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. biodegradation of different polymer groups[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(1): 84-101.
- [26] 许国光, 熊雯, 林炎群, 等. 聚丁二酸丁二醇酯薄膜的微生物降解与水溶性产物[J]. *暨南大学学报(自然科学与医学版)*, 2015, 36(4): 285-290.
- [27] 寇莹. 聚丁二酸丁二醇酯在不同土壤环境中的降解研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2014, 42(3): 13-15.
- [28] 张敏, 田小艳, 徐科, 等. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)在两种微生物环境中的降解性能[J]. *环境化学*, 2011, 30(6): 1102-1107.
- [29] Wu Y Z, Xiong W, Zhou H Y, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate) film by compost microorganisms and water soluble product impact on mung beans germination[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126: 22-30.
- [30] Phua Y J, Lau N S, Sudesh K, et al. Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: effects of clay loading and compatibiliser[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(8): 1345-1354.
- [31] 白俊岩, 毛海龙, 王战勇. 聚丁二酸丁二醇酯降解菌株的筛选及其降解性能研究[J]. *微生物学杂志*, 2014, 34(6): 98-101.
- [32] Lee S H, Kim M N. Isolation of bacteria degrading poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and their lipase[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2010, 64(3): 184-190.
- [33] Abe M, Kobayashi K, Honma N, et al. Microbial degradation of poly(butylene succinate) by *Fusarium solani* in soil environments[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(2): 138-143.
- [34] Kitamoto H K, Shinozaki Y, Cao X H, et al. Phyllosphere yeasts rapidly break down biodegradable plastics[J]. *AMB Express*, 2011, 1: 44-54.
- [35] Mao H L, Liu H F, Gao Z Y, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate) by *Fusarium* sp. FS1301 and purification and characterization of poly(butylene succinate) depolymerase[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 114: 1-7.
- [36] 梅雪立, 梁英梅, 田呈明, 等. 真菌 BFM-X1 对聚丁二酸丁二醇酯薄膜的降解过程[J]. *功能高分子学报*, 2013, 26(2): 128-134.
- [37] 李成涛, 张敏, 白清友, 等. 聚丁二酸丁二醇酯生物降解酶及其催化性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(8): 37-41.
- [38] Tan L C, Chen Y W, Zhou W H, et al. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: synthesis, crystallization, and enzymatic degradation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(5): 1920-1927.
- [39] Shinozaki Y, Morita T, Cao X H, et al. Biodegradable plastic-degrading enzyme from *Pseudozyma antarctica*: cloning, sequencing, and characterization[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(7): 2951-2959.
- [40] Aamer A S, Tomoaki E, Daisuke M, et al. Degradation of aliphatic and aliphatic aromatic co-polyesters by depolymerases from *Roseateles depolymerans* strain TB-87 and analysis of degradation products by LC-MS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12): 2722-2729.

收稿日期: 2016-09-21

(上接第 19 页)

- [23] Qin Y Y, Yang J Y, Lu H B, et al. Effect of chitosan film incorporated with tea polyphenol on quality and shelf life of pork meat patties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 61: 312-316.
- [24] 陈曦, 俞明珠, 刘剑, 等. 绿色化学方法合成儿茶酚-壳聚糖水凝胶的应用[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2016, 55(2): 178-183.
- [25] Tsai C Y, Woung L C, Yen J C, et al. Thermosensitive chitosan-based hydrogels for sustained release of ferulic acid on corneal wound healing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135: 308-315.
- [26] Lišková J, Douglas T E L, Beranová J, et al. Chitosan hydrogels enriched with polyphenols: antibacterial activity, cell adhesion and growth and mineralization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 129: 135-142.

收稿日期: 2016-09-25