

新材料技术

聚丁内酰胺的生物降解性研究进展

张迪^{1,2,3}, 张紫薇^{1,2}, 李春蕊^{1,2}, 刘佳^{1,2,3}, 陈涛^{2,3}, 赵黎明^{1,2,3}

(1.华东理工大学 生物反应器工程国家重点实验室, 上海 200237; 2.中国轻工业生物基材料工程重点实验室, 上海 200237; 3.华东理工大学-恒天生物基材料联合研究院, 上海 200237)

摘要: **目的** 介绍聚丁内酰胺 (Polybutyrolactam, PA4) 的生物降解性研究现状, 综述聚丁内酰胺及其衍生物在海洋、土壤、堆肥等自然环境中的生物降解速率及降解机制, 为聚丁内酰胺的改性和应用研究提供指导。**方法** 采用分类总结的方法, 对比聚丁内酰胺及其衍生物在不同环境下的降解行为, 阐述目前关于其降解机制的研究进展。**结论** 聚丁内酰胺可在自然环境中短期内降解, 其优异的生物降解性与亲水性有关, 同时自然环境中长期存在的某些菌群能够分泌胞外酶水解酰胺键, 使得聚丁内酰胺可在自然环境中快速降解。结构改性对聚丁内酰胺的降解速率具有一定影响, 探究聚丁内酰胺改性后生物降解性的变化, 有助于开拓控制其降解速率的新思路。聚丁内酰胺具有极高的气体阻隔性和出色的力学性能, 未来作为可降解材料在食品包装方面应用具有极高的应用前景, 通过合适的改性手段实现 PA4 热塑加工, 并保留 PA4 良好的生物降解性, 明确环境微生物对 PA4 及其改性产物的代谢和降解途径, 也是未来研究的难点和热点。

关键词: 聚丁内酰胺; 生物降解性; 降解机理

中图分类号: TB484.3; TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)13-0136-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.13.018

Research Progress of Biodegradability of Polybutyrolactam

ZHANG Di^{1,2,3}, ZHANG Zi-wei^{1,2,3}, LI Chun-rui^{1,2}, LIU Jia^{1,2,3}, CHEN Tao^{2,3}, ZHAO Li-ming^{1,2,3}

(1.State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.Key Laboratory of Biobased Material Engineering of China National Light Industry, Shanghai 200237, China; 3.ECUST-HI-TECH Biobased Material Research Institute, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: The paper aims to summarize the research status on the biodegradability of polybutyrolactam (PA4), as well as the biodegradation rate and degradation mechanism of PA4 and its derivatives in different natural environments such as sea, soil and compost, and provide guidance for modification and application direction of PA4. The methods of classification and summary are used to compare the degradation behavior of polybutyrolactam and its derivatives in different environments, and clarify the current research progress on their degradation mechanism. PA4 can be degraded in the natural environment in a short period of time. Its excellent biodegradability is related to hydrophilicity. At the same time, certain bacterial groups in the natural environment can secrete extracellular enzymes to hydrolyze amide bonds to degrade PA4. Structural modification also has a certain effect on the degradation rate of PA4. Exploring the changes in biodegra-

收稿日期: 2020-11-30

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0309302); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2014AA021202); 中央高校基本科研业务费专项资金 (22220211722)

作者简介: 张迪 (1995—), 女, 华东理工大学在读博士生, 主要研究方向为生物基材料。

通信作者: 赵黎明 (1977—), 男, 博士, 华东理工大学教授, 主要研究方向为基于分离提取技术的食品药品与材料工程。

dability of PA4 after modification will help to develop new ideas for controlling its degradation rate. PA4 has a very high application prospect as a degradable material in food packaging in the future because of its high gas barrier properties and excellent mechanical properties. It is also a difficult and hot topic in the future to realize the thermoplastic processing of PA4 by appropriate modification methods, while retaining the good biodegradability of PA4, and clarify the metabolism and degradation pathway of environmental microorganisms to PA4 and its modified products.

KEY WORDS: polybutyrolactam; biodegradability; degradation mechanism

为了缓解日益严重的白色污染问题,近年来各国陆续开始推行“限塑令”,限制一次性塑料制品的生产和使用,旨在从源头减少塑料废弃物,保护生态环境^[1-3]。与此同时,开发具有优良性能的生物可降解材料,替代现有不可降解塑料在各领域的应用,已经成为新的研究热点^[4-5]。

作为五大工程塑料之一,聚酰胺具有良好的力学性能、耐磨性和耐腐蚀性等优点,广泛应用于汽车零部件、服装纤维、食品包装等领域。聚酰胺分子链中具有重复的—NH—CO—结构,酰胺基团上的氢易与另一个酰胺基团上的氧形成氢键,分子链排列规整,分子间作用力大,在机械强度、刚度、热稳定性等方面表现优异^[6-8]。目前应用的所有聚酰胺类产品都难以自然降解,如大多数塑料一样,降解时间达几十年甚至上百年。聚丁内酰胺的出现打破了这一现状,PA4 具有良好的亲水性、气体阻隔性、韧性、耐热性和耐冲击性等优点,有望在纤维材料^[9-11]、分离膜材料^[12-16]、包装材料^[17]等方面,以及作为工程塑料^[18-19]在建筑、汽车等领域进行应用。1994 年 Hashimoto 等^[20]对比了包括 PA4 在内的几种聚酰胺材料在土壤中的降解情况,发现仅 PA4 在 4 个月内完全降解,这一发现首次证实了 PA4 的生物降解性,肯定了其作为生物可降解材料的发展潜力。为了进一步了解 PA4 的降解特点,学者们具体分析了 PA4 及其衍生物在土壤、海洋等自然环境中的降解性,文中就目前已发现的关于 PA4 生物降解性研究进行总结,重点综述 PA4 的降解特点及降解机理,并对 PA4 的应用前景进行展望。

1 聚丁内酰胺

聚丁内酰胺 (Polybutyrolactam) 又称聚酰胺 4 (Polyamide 4, PA4), 由 Ney 等^[21]在 1953 年首次以丁内酰胺 (又称 2-吡咯烷酮) 为单体, 通过阴离子开环聚合法 (Ring Opening Polymerization, ROP) 成功合成, 合成路线见图 1。PA4 单体结构中含有 4 个碳原子, 酰胺键密度大, 分子链内与分子链间存在强烈的氢键作用, 熔点可达 268 °C, 具有优异的韧性、吸湿性和氧气阻隔性^[22]。Fukuda 等^[23]通过模拟计算分析, 发现 PA4 在自由状态下 (熔融、非晶态和溶液) 时会形成分子内氢键; 结晶状态下分子链反向排布,

形成分子间氢键 (图 2)。模拟分析结果也证实了 PA4 相较于聚酰胺 6 (Polyamide 6, PA6) 在热稳定性和力学性能方面的优越性, 其有望作为环保型工程材料在未来投入使用。

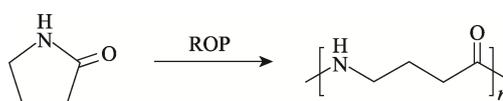


图 1 PA4 开环聚合

Fig.1 Ring-opening polymerization of PA4

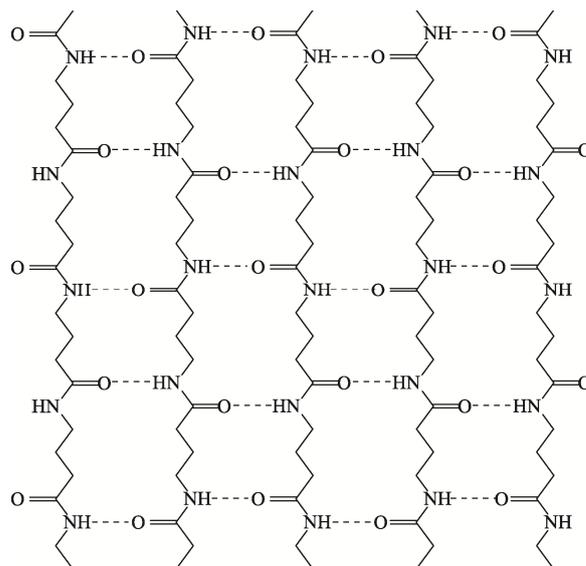


图 2 PA4 分子间氢键作用

Fig.2 Hydrogen bonding between PA4 molecular chains

丁内酰胺在催化剂和活化剂作用下引发开环聚合。20 世纪 80 年代, Bacskaï R^[24-27]进行了大量关于 PA4 合成的研究工作, 对比了酰基催化剂和 CO₂ 分别对于 PA4 聚合的影响, 发现利用 CO₂ 能够合成具有较高相对分子量的 PA4, 指出氨基丁酸是合成过程中潜在的链终止剂, 而 CO₂ 的引入能够清除链终止剂, 从而制备出高分子量的 PA4。通过使用放射性 CO₂ 进行 PA4 的合成, 发现放射性 CO₂ 最终不存在于合成产物中, 多数在洗涤过程中被除去。利用一系列不同种类引发剂、引发剂浓度等进行 PA4 合成的条件实验, 发现在镉盐等催化剂作用下能够获得分子量高且分布窄的 PA4 产物。

支化高分子与其对应的线性高分子结构单元相

同,性质相似,但物理和力学性能一般有明显不同。日本国立大学的 Kawasaki 等^[28]以多元酰氯为酰化剂进行支化 PA4 的合成,得到了一系列具有不同分子量且支化程度不同的 PA4,发现具有相似分子量的支化 PA4 与线性 PA4 相比,两者熔点差异不大,均在 265 °C 左右,而支化 PA4 具有更高的拉伸强度。

近年来研究发现,PA4 可以以玉米、秸秆等生物质为初始原料进行合成^[29-32]。从生物质中提取到的谷氨酸(Glu)在谷氨酸脱羧酶(GAD)作用下转化为 γ -氨基丁酸(GABA),进一步通过环化反应形成丁内酰胺后在催化剂和活化剂作用下引发开环聚合,表明 PA4 是以生物质为原料进行合成的生物基材料。

2 聚丁内酰胺的生物降解性

2.1 聚丁内酰胺在土壤与活性污泥中的生物降解性

Hashimoto 等^[20]在 1994 年首次探究了 PA4 在土壤中的生物降解性,发现 PA4 在农场土壤(堆肥 10 年以上)中发生降解,并在 4 个月内完全消失,而其他聚酰胺在土壤中放置近 15 个月后仍然存在,通过测定分子量发现 PA4 降解过程中分子量几乎保持不变,表明它被生物降解而非水解。选用普通的校园土壤(未堆肥 10 年以上)进行降解测试,PA4 未能降解,表明这种可降解 PA4 的微生物有选择性和特异性。进一步研究发现,PA4 在活性污泥中 28 d 即可完全降解^[33],远高于在土壤中的降解速率,同时降解过程中伴随大量 CO₂ 的产生,这与当前对可生物降解聚合物的要求完全相符。

为了更深入了解 PA4 的降解机理,在活性污泥中筛选分离出了对 PA4 有明显降解效果的假单胞菌(*Pseudomonas sp.*)^[34]ND-10 和 ND-11,将其接种在含有 PA4 作为唯一碳源的基本培养基上,通过分析降解产物,确定在该菌株作用下产生的 GABA 作为中间降解产物,最终降解产物为 CO₂ 和 NO₃⁻,说明该菌株是利用其胞外酶水解酰胺键对 PA4 进行降解。

2.2 聚丁内酰胺在海水中的生物降解性

塑料对海洋环境的污染尤其严重。一方面,大量的海洋生物因无法消化误食的塑料袋、塑料碎片等,导致营养不良,甚至饥饿死亡;另一方面,海洋中的微塑料被海洋生物误作为饵料摄食,从而进入食物链,直接危害人类的生命健康。Tachibana 等^[35]对 PA4 薄膜在海水中的生物降解性进行了研究。以降解过程中的生化需氧量(BOD)为指标,确定其在海水中的最终降解率为 80%,与目前已知可完全生物降解的聚酯 P(3HB)降解率相同。观察 PA4 的表面形貌变化,发现随着在海水中的孵育时间的延长,PA4 膜表面逐渐形成了一层生物膜,表明有微生物在 PA4 膜上生

长,因此认为 PA4 在海水中也是在微生物作用下发生降解。

另一项对 PA4 在海水中的降解研究中,对比了聚己内酯(Polycaprolactone, PCL)、聚羟基丁酸酯(Polyhydroxybutyrate, PHB)和具有三支化结构的 PA4 在人工海水、城市海水和非城市海水中的降解性^[36],以 BOD 表征生物降解率。研究表明,在人工海水中浸泡 4 周后,PHB 的降解率约为 60%,PA4 与 PCL 的降解率相似,约为 30%。PA4 在城市海水中具有更高的降解率,这可能与城市海水中微生物数量高于非城市海水有关。从海水中分离出一株 PA4 降解菌——MND-1,属于链霉菌科(*Alteromonadaceae*),这株菌种可以在没有其他微生物的情况下独自降解 PA4,降解产物中存在 GABA 和 GABA 低聚物,与 PA4 在土壤和活性污泥中的降解产物相同,这意味着 PA4 在海水、土壤与活性污泥中可能具有相同的降解机制。

2.3 聚丁内酰胺在生物体内的生物降解性

生物基可降解材料在医学上应用广泛,研究生物基可降解材料在体内的降解性和生物安全性,对于评估该材料的潜在医用价值十分关键。Yamano 等^[37]报道了关于 PA4 在生物体内的降解性的成果,他们在大鼠背部皮下分别植入聚乳酸(Polylactic acid, PLA)无纺布、PA4 无纺布、PA4 薄膜和 PA4 注塑样条,一个月后回收样品并测定分子量,发现 PA4 在体内比 PLA 更容易发生降解,由 PA4 和聚己内酯组成的共聚物在小鼠体内也发生了降解。除此之外,植入小鼠体内的 PA4 没有改变周围组织,对其安全性评估也未显示出致突变性或细胞毒性,证明了 PA4 在生物医学领域的潜在应用。

2.4 聚丁内酰胺的光控降解性

在日常使用过程中,生物降解材料易发生老化与降解,因此希望这些聚合物能够具有可控降解的功能,即在使用过程中保持性能,并且在丢弃后迅速降解。在一项最新研究中,研究者提出一种通过产生具有可见光敏感的 TiO₂ 的复合材料来控制 PA4 生物降解的方法^[38]。通过在 PA4 中添加 TiO₂,其生物降解可被荧光照射抑制而在黑暗中进行。除此之外,由 PA4 和可见光敏感的 TiO₂ 组成的纳米复合膜在荧光灯照射下表现出明显的抗菌活性,可以通过改变 TiO₂ 的浓度、光照强度和照射时间来控制这种抗菌活性。

3 聚丁内酰胺衍生物的生物降解性

当前 PA4 的工业化生产和应用还存在一定限制,其热分解温度与熔融温度相近,熔融加工较为困难;吸湿性较大,气体阻隔性易受湿度影响。为了改善 PA4 性能,优化合成工艺,对其结构进行改性等都是

常用的方法。探索 PA4 改性后的降解性变化规律,一方面可以帮助指导 PA4 的改性方向,另一方面也可帮助阐述 PA4 的降解机理。

3.1 具有支化结构的聚丁内酰胺降解性

通过将支化结构引入聚合物中合成支链 PA4,有望改善 PA4 性能。研究发现^[28],支化结构对 PA4 的熔点并没有明显改变,但是拉伸强度明显增加。Nakayama 等^[28]以在活性污泥中代谢释放出的 CO₂ 的量来评估 PA4 的生物降解性,发现在 77 d 后,三支化 PA4 和四支化 PA4 的生物降解率分别达到 81%和 49%,此后保持恒定。这项研究表明,无论是支链结构还是线性结构的 PA4,在活性污泥中仍具有良好的生物降解性。

3.2 羟甲基化改性聚丁内酰胺降解性研究

利用聚甲醛改性 PA4,使 PA4 分子链中酰胺键上的氢被羟甲基取代,对改性后的 PA4 在活性污泥中的降解性进行测试,通过测定 BOD 来确定其生物降解性,发现随羟甲基取代度的增加,PA4 降解率下降,在取代度为 22.5%时,生物降解率由未改性时的 52%下降至 21%,当取代度增加至 36.5%时,PA4 无法降解^[39]。

3.3 端基改性聚丁内酰胺降解性

研究发现用长链脂肪酸修饰 PA4 的末端基团可以抑制其生物降解^[40]。分别制备了由乙酰(C2)到硬脂酰(C18)氯化物等不同酰基化合物修饰的 PA4,采用 PA4 降解菌(*Pseudomonas sp.* ND-11)和活性污泥对 PA4 的生物降解性进行测试,发现 PA4 降解菌可以在未改性的 PA4 和分别具有 C2, C3, C6, C10 端基的 PA4 培养基上生长,并在菌落周围形成透明圈,而在具有 C12, C14, C16 和 C18 端基 PA4 的培养基中没有明显的降解,在活性污泥也得到了相似的结果。通过水接触角测试发现,随着端基碳链的增长,其疏水性增加,因此笔者推断 PA4 生物降解性的抑制程度与其疏水性有关。

3.4 共聚改性聚丁内酰胺降解性

Kawasaki 等^[41-42]以偶氮-PA4 (azo-PA4)为大分子引发剂引发醋酸乙烯酯自由基聚合,从而制备聚酰胺 4/聚醋酸乙烯酯嵌段共聚物 (PA4-b-PVAc),通过调节单体的投料比,可以控制嵌段共聚物的组成和分子量。嵌段共聚物的熔点、拉伸强度、断裂伸长率等相比 2 种单体的均聚物均发生改变。当投料比(丁内酰胺/醋酸乙烯酯)为 64:36 时,其在活性污泥中最终的生物降解率约为 60%,随着链段中醋酸乙烯酯含量的增加,其生物降解率下降。

韩国成均馆大学的 Park 等^[43]以 2-吡咯烷酮和己

内酰胺等 2 种物质为反应单体,通过阴离子开环聚合制备了 PA4/6 嵌段共聚物,以期提高 PA4 的热稳定性。随着投料中己内酰胺含量的增加,嵌段共聚物的熔点下降,C4 与 C6 摩尔比为 6:4 时,熔点降低至 151.3 °C,且热分解温度显著提高。在活性污泥中分别降解 PA4/6 (6:4)、PA4/6 (8:2)、PA4 和 PA6 粉末 30 d,对比发现,嵌段共聚物具有比 2 种均聚物 PA4 和 PA6 更高的生物降解率,PA4/6 (6:4)在降解 18 d 时降解率已经接近 100%。一般来说,聚合物的生物降解速率主要取决于聚合物的化学结构、晶体结构、相对分子量、亲水性和表面积几个因素。作者分析认为,在降解性测试中的这几种材料,PA4/6 (6:4)具有最低的相对分子量,因而初始降解速率快;共聚物结晶度低,晶体结构松散,更易发生生物降解。Kawasaki 等^[44]的最新研究中也进行了 PA4/6 嵌段共聚物的合成,相较于 Park 等^[43]的研究,其反应体系更为细化,他们制备了 8 种具有不同 C4/C6 比例的 PA4/6 嵌段共聚物,对比在活性污泥中分别降解 8 d 和 29 d 时,随着其中 C6 含量增加其生物降解率的变化。研究发现,在活性污泥中 8 d 时,C4/C6 为 100/0~62/38 的共聚酰胺生物降解率为 38%~44%,C4/C6 为 51/49 时,降解率骤降为 12%,C4/C6 为 40/60 及以上的共聚酰胺生物降解率几乎为 0;在活性污泥中 29 d 时,随共聚酰胺中 C6 含量的增加分子量降低,C4/C6 为 51/49 时降解率已经接近为 0,这可能与共聚物的结晶度和结构中序列单元的长度有关。

一般来说,微生物更易分解亲水性强的聚合物。基于这个理论,Hashimoto 等^[45]期望在 PA4 中引入聚乙二醇 (Polyoxyethylene glycol, PEG) 结构,形成 ABA 型嵌段共聚物,以提高材料亲水性和生物降解性。结果表明,嵌段共聚物具有比 PA4 均聚物更低的吸湿性,在土壤中降解速率更低。PA4 在土壤中 100 d 时完全降解,而 PA4-b-PEG 在 200 d 时才能完全降解。尽管与笔者初衷相悖,但是这种方式为控制材料降解速率提供了新的思路。

4 聚丁内酰胺的生物循环路线

结合 PA4 降解性的相关研究,笔者所在研究团队提出了 PA4 的生物循环路线,见图 3。生物质糖化产生葡萄糖,在细菌作用下进一步发酵生成谷氨酸,谷氨酸可在谷氨酸脱羧酶作用下转化为 γ -氨基丁酸 (GABA),GABA 脱羧环化后生成丁内酰胺,丁内酰胺进一步在催化剂和活化剂作用下通过阴离子开环聚合形成聚丁内酰胺。PA4 在特定菌群作用下可分解为 GABA 或 GABA 低聚物。一方面,GABA 可重新被利用,进行 PA4 的合成;另一方面 PA4 的完全降解产物为 CO₂ 和 NO₃⁻,这 2 种物质可重新在植物种植中发挥作用,从而形成 PA4 的生物循环路线。

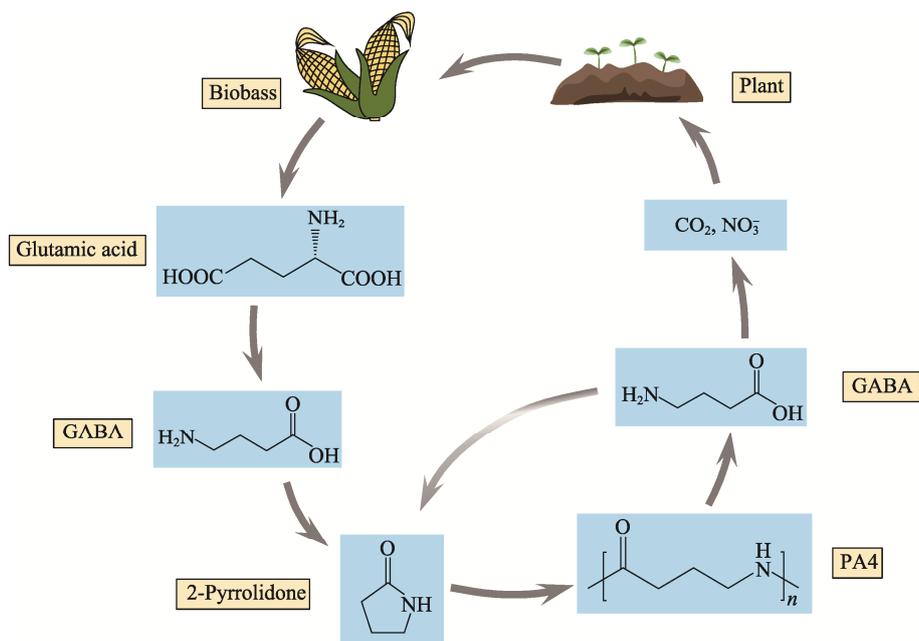


图3 PA4的生物循环路线
Fig.3 Biosynthetic route of PA4

5 结语

减少一次性塑料制品的使用,开发可生物降解的塑料替代品,是未来的发展路线和研究方向。在这种情况下,开展对PA4生物降解性的研究十分必要。PA4优异的生物降解性与其亲水性有关,同时自然环境中长期存在某些菌群能够分泌胞外酶水解酰胺键,使得PA4可在自然环境中快速降解。为了改善PA4的热力学性质以实现其工业化应用,大量研究通过共聚改性、接枝改性等方法对PA4结构进行修饰,探究PA4改性后生物降解性的变化,有助于开拓控制其降解速率的新思路。关于PA4的降解机制研究,要考虑PA4降解产物对自然环境的影响,未完全降解产物对生物和人体的毒性风险等问题,为PA4作为环境友好的生物基可降解材料的应用提供科学依据。

参考文献:

- [1] MACINTOSH A, SIMPSON A, NEEMAN T, et al. Plastic Bag Bans: Lessons from the Australian Capital Territory[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 154: 1—12.
- [2] ADAM I, WALKER T R, BEZERRA J C, et al. Policies to Reduce Single-Use Plastic Marine Pollution in West Africa[J]. Marine Policy, 2020, 116: 1—10.
- [3] WANG C, ZHAO L, LIM M K, et al. Structure of the Global Plastic Waste Trade Network and the Impact of China's Import Ban[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 153: 1—12.
- [4] 杨森. “禁塑”时代生物塑料的应用及其发展[J]. 塑料科技, 2020, 48(2): 155—158.
YANG Sen. The Applications and Developments of the Bioplastics in the Times of Ban Plastic[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(2): 155—158.
- [5] DIN M I, GHAFAR T, NAJEEB J, et al. Potential Perspectives of Biodegradable Plastics for Food Packaging Application-Review of Properties and Recent Developments[J]. Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2020, 37(4): 665—680.
- [6] 周庆丰, 路学成, 王鹏. 聚酰胺的高性能化及改性进展[J]. 塑料科技, 2005(5): 59—64.
ZHOU Qing-feng, LU Xue-cheng, WANG Peng. Property Modifications of Polyamide and Their Progress[J]. Plastics Science and Technology, 2005(5): 59—64.
- [7] 唐伟家. 世界聚酰胺工程塑料市场及预测[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 56—58.
TANG Wei-jia. Worldwide Market and Forecast for Polyamide Engineering Plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(2): 56—58.
- [8] LI X, HE Y, DONG X, et al. Effects of Hydrogen-Bonding Density on Polyamide Crystallization Kinetics[J]. Polymer, 2020, 189: 1—9.
- [9] BLAZKOV L, MALINOV L, BENESOVA V, et al. Nanofibers Prepared by Electrospinning from Solutions of Biobased Polyamide 4[J]. Journal of Polymer Science, 2017, 55: 2203—2210.
- [10] 赵黎明, 陈涛, 王乐军, 等. 一种亲水性可降解聚丁内酰胺超细纤维的制备方法: 中国, 109338497A[P]. 2019-02-15.
ZHAO Li-ming, CHEN Tao, WANG Le-jun, et al.

- Preparation Method of Hydrophilic Degradable Polybutyrolactam Ultrafine Fiber: China, 109338497A[P]. 2019-02-15.
- [11] 玄栋勋, 李垂贞. 吸湿率及收缩率得到改善的尼龙混合组合物、由此制备而成的尼龙类纤维及其制备方法: 中国, 105793478A[P]. 2016-07-20.
XUAN Dong-xun, LI Chui-zhen. A Nylon Blend Composition with Improved Moisture Absorption and Shrinkage, a Nylon Fiber Prepared Therefrom, and a Preparation Method Thereof: China, 105793478A[P]. 2016-07-20.
- [12] LAI J Y, CHU Y H, HUANG S L, et al. Separation of Water-Alcohol Mixtures by Pervaporation Through Asymmetric Nylon 4 Membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 53(8): 999—1009.
- [13] LAI J Y, CHEN M H, HSU K Y. Nylon 4/HEMA Chemical Homografted Membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1992, 46(3): 489—498.
- [14] LAI J Y, CHANG T C, WU Z J, et al. Vinyl Monomer Irradiation-Grafted Nylon 4 Membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(4): 4709—4718.
- [15] LAI J Y, CHEN R Y, LEE K R. Pervaporation of Ethanol-Water Mixture by Co60 γ -Ray Irradiation-Modified Nylon 4 Membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(10): 1849—1857.
- [16] SHIH C Y, LAI J Y. Polyvinyl Alcohol Plasma Deposited Nylon 4 Membrane for Hemodialysis[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1993, 27(8): 983—989.
- [17] 张添添, 陈启明, 赵黎明, 等. 生物基聚丁内酰胺肠衣膜的性能分析[J]. 食品科学, 2020, 42(3): 236—242.
ZHANG Tian-tian, CHEN Qi-ming, ZHAO Li-ming, et al. Analysis on the Properties of Bio-Based Polybutyrolactam Sausage Casing Film[J]. Food Science, 2020, 42(3): 236—242.
- [18] HONG C H, HAN D S. Nylon-4 Composite: Korea, 2011/0086948[P]. 2011-04-14.
- [19] NAKAYAMA A, KAWASAKI N. Nylon-4 Resin Composition Molded Body and Method for Production Same: Japan, WO2012/157576[P]. 2012-11-22.
- [20] HASHIMOTO K, HAMANO T, OKADA M. Degradation of Several Polyamides in Soils[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(10): 1579—1583.
- [21] NEY W O, NUMMY W R, BARNES E C. Polymers from Pyrrolidone: United States, 2638463A[P]. 1953-05-12.
- [22] 聂嵘. 聚丁内酰胺与聚乳酸的共混改性技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020: 19—21.
NIE Rong. Study on Blending Modification Technology of Polybutyrolactam and Polylactic Acid[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2020: 19—21.
- [23] FUKUDA Y, SASANUMA Y. Computational Characterization of Nylon 4, a Biobased and Biodegradable Polyamide Superior to Nylon 6[J]. ACS Omega, 2018, 3(8): 9544—9555.
- [24] BACSKAI R. Investigations on the Role of Acyl Initiators and CO₂ in Nylon 4 Polymerization[J]. Polymer Bulletin, 1985, 14: 527—534.
- [25] BACSKAI R. Synthesis and Thermal Stability Evaluation of End-Capped Nylon 4 Oligomers[J]. Polymer Bulletin, 1984, 11(3): 229—236.
- [26] MATHIAS L J, CARRAHER C E. Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science[M]. New York: Plenum Press, 1984: 183—199.
- [27] BACSKAI R, FRIES B A. The Absence of CO₂ in Nylon 4 Prepared with KOH Radioactive CO₂ Catalyst[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1982, 20: 2341—2344.
- [28] KAWASAKI N, NAKAYAMA A, YAMANO N, et al. Synthesis, Thermal and Mechanical Properties and Biodegradation of Branched Polyamide 4[J]. Polymer, 2005, 46(23): 9987—9993.
- [29] SASKIAWAN I. Biosynthesis of Polyamide 4, a Biobased and Biodegradable Polymer[J]. Microbiology, 2008, 2(3): 119—123.
- [30] 赵黎明, 刘旭勤, 纪念, 等. 一种生物基尼龙聚丁内酰胺的制备方法: 中国, 101974151A[P]. 2013-02-27.
ZHAO Li-ming, LIU Xu-qin, JI Nian, et al. A Preparation Method of Bio-based Nylon Polybutyrolactam: China, 101974151A[P]. 2013-02-27.
- [31] PARK S J, KIM E Y, KIM H Y, et al. Synthesis of Nylon 4 from Gamma-Aminobutyrate (GABA) Produced by Recombinant Escherichia Coli[J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2013, 36(7): 885—892.
- [32] YAMANO N, KAWASAKI N, TAKEDA S, et al. Production of 2-Pyrrolidone from Biobased Glutamate by Using Escherichia Coli[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21: 528—533.
- [33] HASHIMOTO K, SUDO M, OHTA K, et al. Biodegradation of Nylon4 and Its Blend with Nylon6[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(9): 2307—2311.
- [34] YAMANO N, NAKAYAMA A, KAWASAKI N, et al. Mechanism and Characterization of Polyamide 4 Degradation by *Pseudomonas sp*[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2008, 16(2): 141—146.
- [35] TACHIBANA K, URANO Y, NUMATA K. Biodegradability of Nylon 4 Film in a Marine Environment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1847—1851.
- [36] YAMANO N, KAWASAKI N, IDA S, et al. Biodegradation of Polyamide 4 in Seawater[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166: 230—236.
- [37] YAMANO N, KAWASAKI N, IDA S, et al. Biodegradation of Polyamide 4 in Vivo[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 281—288.

- [38] MASUI A, IKAWA S, KAWASAKI N, et al. Biodegradation Control of a Polyamide 4 Evisible-Light-Sensitive TiO₂ Composite by a Fluorescent Light Irradiation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 167: 44—49.
- [39] KAWASAKI N, NAKAYAMA A, YAMANO N. 2-Pyrrolidone Polymer or Copolymer Having Modified Physical Properties, and Manufacturing Method for Same: Japan, WO2012/161174[P]. 2012-11-29.
- [40] YAMANO N, KAWASAKI N, OSHIMA M, et al. Polyamide 4 with Long-Chain Fatty Acid Groups-Suppressing the Biodegradability of Biodegradable Polymers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108: 116—122.
- [41] KAWASAKI N, YAMANO N, NAKAYAMA A. Polyamide 4-Block-Poly(Vinyl Acetate) via a Polyamide 4 Azo Macromolecular Initiator: Thermal and Mechanical Behavior, Biodegradation, and Morphology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(37): 42466.
- [42] KAWASAKI N, YAMANO N, TAKEDA S, et al. Synthesis of an Azo Macromolecular Initiator Composed of Polyamide 4 and Its Initiation Activity for the Radical Polymerization of Vinyl Monomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126: 425—432.
- [43] PARK W W, LEE J Y, KIM Y J, et al. Thermal and Biodegradation Behavior of Nylon 4 and Nylon 4/6 Copolymers[J]. *Polymer(Korea)*, 2017, 41(4): 624—631.
- [44] KAWASAKI N, YAMANO N, NAKAYAMA A. Synthesis, Properties, and Biodegradability of Three-Branched Copolyamide(4/6)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137: 1—10.
- [45] HASHIMOTO K, SUDO M, SUGIMURA T, et al. Synthesis of Novel Block Copolymers Containing Polyamide4 Segments and Control of Their Biodegradability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 3492—3498.