

# 植物纤维素原料的生物转化与利用

夏黎明

(浙江大学化学工程与生物工程系, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**采用生物技术对植物纤维原料进行转化利用,是一项具有重要意义的研究工作。本文简要介绍了纤维素酶的生产、利用纤维素原料生产酒精、乳酸、2,3-丁二醇及木糖醇等方面的研究进展。

**关键词:**植物纤维;纤维素酶;生物材料;转化

中图分类号:S216;TQ35

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)01-0011-04

## Bioconversion and utilization of cellulosic materials

XIA Li-ming

(Department of Chemical Engineering and Bioengineering, Zhejiang University, Huangzhou 310027, China)

**Abstract:** The bioconversion and utilization of cellulosic material by biotechnology is a research field of significance. The research progress is reviewed concisely in cellulase production and ethanol, lactic acid, 2,3-butanediol, and xylitol production from fermentation of cellulosic materials in this paper.

**Key words:** plant fiber; cellulase; biomaterial; conversion

植物纤维原料是廉价的可再生资源,我国每年仅农作物秸秆就有7亿多吨,加上数量巨大的工业纤维废渣及城市纤维垃圾,每年可利用的木质纤维原料总量可达20亿t以上。目前,这些资源不但大部分没有得到合理利用,反而常常造成环境污染。

植物纤维原料中纤维素占干重的35%~45%,半纤维素占20%~40%,采用适宜技术可将它们水解成己糖和戊糖,并进一步转化为乙醇、丁醇、有机酸等重要的工业产品。这方面的研究成果对于改变传统发酵工业以糖或粮食为主要原料的生产模式,解决人类当前面临的资源及能源供应紧张、环境污染日趋严重等重大问题,具有十分重要的意义。

植物纤维原料生物转化利用的关键技术包括:纤维素酶的生产,纤维原料的预处理,纤维素的酶解糖化,以及利用己糖、戊糖进行微生物发酵等。

### 1 纤维素酶的生产

纤维素酶是降解纤维素生成葡萄糖的一组酶的总称,可广泛应用于棉织物生物整理、饲料工业、植物中药成分提取、纤维素的糖化等众多领域。近年来,纤维素酶在生物质能源工程中的应用备受关注。

纤维素酶是一种复合酶,它主要包括内切型- $\beta$ -葡聚糖酶,外切型- $\beta$ -葡聚糖酶和纤维二糖酶等组分。在降解纤维素的过程中,需要不同组分之间

的协同作用<sup>[1]</sup>。目前用于生产纤维素酶的菌种大多是里氏木霉(*Trichoderma reesei*)的变异株,这些菌株生产的纤维素酶蛋白的比活力较低,尤其是纤维二糖酶的活力明显不足。依靠基因重组技术构建新的产酶菌株,有可能大幅度提高纤维素酶的生产效率。

近年来,笔者在纤维素酶生产菌株的基因重组方面做了大量的研究工作,已从黑曲霉(*Aspergillus niger*)菌丝细胞中克隆到纤维二糖酶基因,从来自食草动物肠胃的厌氧真菌中克隆到比活力较高的内切型纤维素酶基因,并进一步通过转基因的方法,将目的基因导入里氏木霉菌丝细胞。这一研究工作得到了国家科技支撑项目基金的资助,目前已取得长足的进展。

通常采用纤维素为里氏木霉合成纤维素酶的碳源及诱导物。随着菌种遗传性状的不不断改良,近年来酶活力虽然有了大幅度提高,但由于纤维素是不溶于水的高分子固体物质,传质阻力大、不适于高浓度发酵及连续流加工艺,所以存在着发酵周期长、产酶效率偏低、生产成本高等问题。采用可溶性诱导物替代纤维素固体物质,有利于提高产酶效率、降低纤维素酶的生产成本。

在可溶性碳源中,葡萄糖有利于菌种生长,但对纤维素酶的合成有抑制作用。已发现槐糖是纤维素酶基因表达的强诱导物,纤维二糖在低浓度条件下

收稿日期:2009-11-24

基金项目:国家科技支撑计划项目(2007BAD66B02);国家“863”项目(2007AA05Z401);浙江省自然科学基金重点项目(Z407010)

作者简介:夏黎明(1957-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为生物质能源工程、基因工程、生化反应工程,xialm@zju.edu.cn。

是产酶诱导物,但高浓度时对纤维素酶合成有抑制作用。由于槐糖、纤维二糖价格昂贵,目前无法应用于实际生产。乳糖对纤维素酶的合成有一定的诱导作用<sup>[2]</sup>,这种糖在欧美国家比较常见,但在我国十分稀缺,主要依靠进口,目前价格不断上涨,若用于纤维素酶的规模化生产势必导致成本太高。

以葡萄糖为原料,利用葡萄糖转苷酶的催化作用,可以定向合成纤维素酶的可溶性诱导物。经高效液相色谱检测证明,葡萄糖的转糖苷产物中含有纤维素酶的强诱导物槐糖<sup>[3]</sup>。通过进一步优化、调控葡萄糖转苷酶的催化反应,产物中槐糖质量浓度可达到70 g/L以上。

在液体深层发酵条件下,菌种通常要经历生长延滞期、快速增长期、稳定期、衰亡期等几个阶段,而纤维素酶主要在稳定期中大量形成。采用可溶性碳源替代纤维素固体物料,可以显著减少传质阻力、改善溶氧条件,缩短生长延滞期;可溶性碳源适用于连续的流加培养,在稳定期中连续流加新鲜培养料,有利于纤维素酶的持续、大量形成。在国家“863”项目经费资助下,笔者已完成中试及放大试验,在50 t发酵罐中,纤维素酶活力(滤纸酶活力)达到了120 IU/mL以上。目前该项纤维素酶生产技术已在河南天冠集团产能3 000 t/a纤维乙醇示范装置中得到了成功应用。

## 2 利用纤维素原料代替粮食生产酒精

酒精是一种重要的发酵产品,广泛应用于医药、化工、食品等领域。近年来,由于石油等一次性矿物质资源的加速消耗以及环境污染的日益加剧,酒精作为安全、洁净的燃料及汽油添加剂已经备受关注。

美国已通过了一项能源法案,要求汽油供应商在2012年前,每年在出售的燃料中添加80亿加仑(1加仑=4.55 L)的酒精。欧盟委员会提出到2010年运输燃料的5.75%将用燃料乙醇等生物燃料替代,到2020年这一比例将提高到20%。

传统的酒精发酵工业常以粮食(玉米、薯干、大米)或糖蜜等为原料。我国的国情是人口众多而人均可耕地面积不足1.5亩(1亩=666.67 m<sup>2</sup>),由于粮食供应紧张的情况无法得到根本改变,利用粮食发酵生产燃料酒精的规模将受到制约。糖料作物虽然具有产量高、容易利用的优势,但在我国利用糖料作物生产燃料酒精也将受到土地和水资源的限制而无法大规模推广。我国的植物纤维素资源非常丰富,利用可再生纤维素原料代替粮食生产酒精,是我

国酒精工业可持续发展的正确方向。

纤维素的水解糖化是利用秸秆资源生产燃料酒精的关键工艺之一。大量研究结果表明,纤维素的酶法水解具有反应条件温和、副产物少、不污染环境等优点,但也存在着酶用量大、酶解过程中由于纤维二糖酶的不足而造成糖化率低等问题。进一步提高纤维素的水解效率、降低纤维素酶的成本,对于纤维乙醇的产业化具有重要的促进作用。

纤维素酶在将纤维素水解成葡萄糖的过程中,必须依靠不同组分之间的协同作用才能完成。纤维二糖是纤维素大分子在酶解过程中形成的主要中间产物,在纤维二糖酶的作用下,1个纤维二糖可水解成2个葡萄糖。目前应用于纤维素酶生产的菌种主要是里氏木霉(*Trichoderma reesei*)的优良突变株,由于这些菌株产生的纤维二糖酶活力偏低,所以限制了纤维素糖化效率的提高。近年来,笔者已选育到一个纤维二糖酶高产菌株(*Aspergillus niger*),在固态发酵条件下,每克酶曲的纤维二糖酶活力可达到350 IU以上。研究结果表明:纤维二糖酶可以迅速消除纤维二糖在反应体系中的累积,有效地提高纤维素的酶解效率。将*T. reesei*纤维素酶和固定化纤维二糖酶的水解反应有机耦连,协同降解纤维原料,由于酶解过程中因纤维二糖累积所形成的反馈抑制作用被解除,酶解得率可高达88.2%<sup>[4-5]</sup>。

与玉米淀粉仅含己糖不同,植物纤维原料糖化后,除含己糖外,还含有来自半纤维素的戊糖。由于常用的酒精酵母只能发酵己糖,所以造成了戊糖的浪费<sup>[6]</sup>。迄今只有少数几种微生物,如:*Candida shehatae*, *Pichia stipitis*及*Pachysolea tannophilus*等能发酵戊糖<sup>[7]</sup>,但它们对酒精的耐受能力较差,发酵液中的酒精浓度低,而且要求“半好氧”的发酵条件,工业上较难控制。随着生物技术的迅速发展,近年来在戊糖发酵基因工程细菌和基因工程酵母的构建方面已有重大突破。经过多年的努力,笔者已将来自毕氏酵母(*Pichia stipitis*)的戊糖发酵基因成功地转入酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)细胞中,获得了可在厌氧条件下发酵葡萄糖和木糖的重组酵母,该重组酵母对酒精的耐性良好<sup>[8]</sup>。

自2005年以来,笔者所在课题组与河南天冠集团联合进行“利用植物纤维原料生产燃料酒精”的产业化试验,目前已取得重要进展。在已建成的产能3 000 t/a纤维乙醇示范装置中,由6.4 t玉米秸秆可以生产出1 t燃料酒精,为纤维乙醇的产业化打下了扎实的基础。

### 3 利用纤维素发酵乳酸

乳酸广泛应用于食品工业、轻化工业和医药工业,由乳酸缩聚得到的高分子化合物具有可生物降解的优良性质,是一种具有良好应用前景的新材料。因此有人预计,乳酸将成为重要的基本有机化工原料之一。

目前,国内大多采用德氏乳酸杆菌(*Lactobacillus delbrückii*)以大米、薯干、淀粉等为原料生产乳酸。我国人口众多,耕地面积贫乏,粮食供应日趋紧张。近年来,以粮食为原料的传统乳酸发酵工业由于成本剧增,生产难以为继,急需寻找能取代粮食的廉价原料。

由于许多乳酸杆菌的最适发酵温度、pH 以及厌氧或微好氧的发酵特性与纤维素酶的作用条件非常一致,它们在发酵过程中不产生 CO<sub>2</sub>,对葡萄糖的理论转化率为 100% (实际转化率大于 80%)。而且已有研究证明柠檬酸、乳酸、醋酸等有机酸对纤维素酶几乎不存在抑制作用,所以将纤维素酶水解和乳酸发酵耦合在一起同步进行,是一条值得研究的途径。

在同步糖化发酵法(*Simultaneous Saccharification and Fermentation*,简称 SSF)工艺中,酶解糖化与发酵在同一反应器内进行。由于水解产生的葡萄糖能被发酵菌种迅速利用,可有效地解除产物对酶的反馈抑制。植物纤维原料(玉米棒芯)经预处理后,通过同步糖化发酵(SSF)过程,乳酸的转化率可达到理论值的 90%<sup>[9]</sup>。

将富含纤维二糖酶的黑曲霉(*Aspergillus niger* ZU-07)孢子和德氏乳酸杆菌(*Lactobacillus delbrückii*)共固定,利用共固定化细胞转化纤维素水解液生产乳酸。共固定化细胞中的纤维二糖酶可以将纤维素水解液中存在的纤维二糖迅速水解成葡萄糖,而固定化乳酸杆菌又能将葡萄糖迅速转化成乳酸,这样有利于提高纤维素对乳酸的转化效率<sup>[10]</sup>。

由 3 t 玉米棒芯可生产 1 t 质量分数 80% 的乳酸,而以粮食为原料时,生产 1 t 同样浓度的乳酸,需消耗 2 t 薯干。利用廉价的纤维原料代替粮食发酵生产乳酸,具有明显的经济效益和社会效益。

### 4 利用纤维素资源生产 2,3-丁二醇

2,3-丁二醇广泛应用于化工、食品、燃料和航空航天领域,是石油替代战略中的重要平台化合物。

2,3-丁二醇是一种极具价值的液体燃料,其燃烧值为 27 198 J/g,可与乙醇(29 005 J/g)、甲醇

(22 081 J/g)相媲美。2,3-丁二醇与甲乙酮缩合并进行加氢反应生成异构化辛烷,可用来生产高质量的航空用油。通常采用甲基叔丁基醚(MTBE)作为石油添加剂来提高燃料辛烷值,但由于 MTBE 被质疑为可能致癌物,其应用已受到限制。而异构化辛烷在经济、环保方面都较有优势,是一种高品质燃油添加剂<sup>[11-12]</sup>。

2,3-丁二醇脱水生成甲乙酮,甲乙酮是一种重要的低沸点溶剂,挥发度适中,与多数烃类溶剂互溶,对高固含量和黏度无不良影响,具有优异的溶解性和干燥特性,能与众多溶剂形成共沸物,对各种纤维素衍生物、合成橡胶、油脂、高级脂肪酸具有很强的溶解能力。在炼油、染料、涂料、粘合剂、医药、润滑油脱蜡、印刷油墨、电子元件清洗等行业中应用广泛。甲乙酮作为重要的精细化工原料,在制备催化剂、抗氧化剂、聚氨酯、乙烯树脂、丙烯酸树脂、酚醛树脂、磁带、酮类衍生物(高分子酮、甲基异丙烯酮、 $\beta$ -二酮、酮基哌啶衍生物、过氧化甲乙酮、甲基戊基酮、甲乙酮肟、丁二酮、甲基假紫罗兰酮等)等方面也具有重要的应用价值<sup>[13]</sup>。

2,3-丁二醇催化脱氢得到的二乙酰化形式的 2,3-丁二醇是一种高价值香料,作为食品添加剂,用于白酒可使酒变得绵醇。2,3-丁二醇与乙酸反应生产的 2,3-丁二醇二乙酸酯可添加到奶油中改善其风味。2,3-丁二醇具有很强的紫外吸收和抗氧化作用,能够清除活性氧自由基,阻断脂质过氧化反应,可作为抗氧化和抗紫外辐射剂应用于化妆品的开发。左旋形式的 2,3-丁二醇凝固点较低(-60℃)可用做抗冻剂。此外,2,3-丁二醇还在染料、炸药、香水、药物载体等领域显示出潜在的应用价值<sup>[14]</sup>。

化学法生产 2,3-丁二醇是以石油裂解时产生的四碳类碳氢化合物在高温、高压下水解生产得到的,该方法难度大,生产成本低,过程烦琐,难以实现大规模工业化生产,从而也限制了 2,3-丁二醇用途的开发。

传统的 2,3-丁二醇发酵工业主要以玉米、小麦等粮食淀粉或甘蔗汁为原料,但其原料成本较高。利用细菌发酵生产 2,3-丁二醇得率较高的有:Olson 和 Johnson 利用 *Aerobacter aerogenes* 转化为 226 g 葡萄糖得到质量浓度为 97 g/L 的 2,3-丁二醇和 14 g 的 3-羟基丁酮,得率为 0.42 g/g<sup>[15]</sup>;Zeng 等利用 *Enterobacter aerogenes* 发酵葡萄糖得到质量浓度 110 g/L 的 2,3-丁二醇和 3-羟基丁酮,得率为 0.48 g/g<sup>[16]</sup>;Afschar 等利用 *Klebsiella oxytoca* 发酵糖蜜得

到质量浓度 98.6 g/L 的 2,3-丁二醇和 3-羟基丁酮,得率为 0.48 g/g<sup>[17]</sup>等。

笔者所在研究室利用一株克雷伯氏菌(*Klebsiella oxytoca*)发酵木糖(90 g/L),2,3-丁二醇的质量转化率为 0.4 g/g<sup>[18]</sup>。进一步利用玉米秸秆水解液发酵生产 2,3-丁二醇,在总糖质量浓度 80 g/L(含葡萄糖 47.25 g/L,木糖 32.75 g/L),pH 6.0,30℃ 的条件下发酵 48 h,2,3-丁二醇的质量浓度为 37 g/L,总糖利用率达 99%,产率为 0.47 g/g(总糖)。

采用 *Klebsiella oxytoca* ZU-03 发酵玉米秸秆水解液生产 2,3-丁二醇,实现纤维素和半纤维素的共利用,是可再生植物纤维资源生物转化的有效途径,具有良好的实际应用前景。

## 5 利用纤维素资源生产木糖醇

木糖醇是一种被广泛应用于国防、医药、食品和化工等领域的五碳糖醇,传统的生产方法是化学法,即通过镍催化剂在高温、高压下将木糖氢化,生成木糖醇。用于该工艺的木糖需要经过一系列纯化、脱色等步骤,工艺复杂,木糖的氢化过程能耗大,生产成本低,而且易产生环境污染,这些因素大大限制了木糖醇的使用范围。

利用半纤维素水解液,通过微生物发酵法生产木糖醇是一种新的生产工艺。笔者所在研究室采用一株假丝酵母(*Candida sp.*),以玉米秸秆、玉米棒芯半纤维素水解液为原料发酵生产木糖醇,木糖醇得率(木糖醇/木糖质量比, g/g)可高达 0.76 g/g<sup>[19-20]</sup>。该工艺的优点主要有:

(1)不需要高温、高压的催化条件,可省去高压容器、制氢装置和大量催化剂,能耗低、工艺简单。

(2)通过微生物发酵法生产木糖醇,产品中不含有害物质,安全性好;

(3)可直接用廉价的玉米棒芯稀酸水解液作为发酵原料,木糖醇的转化率高、生产成本低、环境污染小。

(4)玉米秸秆、玉米棒芯生产木糖醇后留下的纤维素残渣可用于生产酒精、2,3-丁二醇或有机酸等,有利于生物质资源的综合利用。

目前该项技术已在安徽丰原集团得到了工业化应用,取得了良好的经济效益。

## 6 结语

植物纤维原料的生物转化与利用对于解决当前人类面临的资源不足、能源供应紧张、环境污染日趋

严重等棘手问题具有重要作用。玉米秸秆等植物纤维原料是廉价而丰富的可再生资源,利用其中的纤维素、半纤维素代替粮食生产酒精、乳酸、2,3-丁二醇、木糖醇等化工产品,不但具有明显的经济效益,而且也具有重要的社会效益。植物纤维原料的生物转化与利用是一项系统工程,牵涉面广、需要多学科间的协同攻关,同时也需要相关政策的配套扶持,加速该研究领域的成果推广与产业化应用,对于我国的可持续发展将产生积极的推动作用。

## 参考文献

- [1] Wilson D B, Irwin D C. Genetics and properties of cellulases[J]. Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 1999, 65: 1 - 21.
- [2] Astrid R S, Matthias G S. Xyr1 receives the lactose induction signal and regulates lactose metabolism in *Hypocrea jecorina*[J]. FEBS Letters, 2007, 581: 3915 - 3920.
- [3] Huang Zhenyan, Xia Liming. Studies on the soluble inducer for cellulase production derived from glucose by Glucosylase[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(2): 270 - 274.
- [4] Shen Xueliang, Xia Liming. Production and immobilization of cellobiase from *Aspergillus niger* ZU-07[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(11): 1363 - 1367.
- [5] Shen Xueliang, Xia Liming. Application of immobilized cellobiase in cellulosic material hydrolysis[J]. Journal of Zhejiang University, 2005, 39(2): 287 - 291.
- [6] Martin C, Galbe M, Wahlbom C F, et al. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Enzyme Microb Technol, 2002, 31(3): 274 - 282.
- [7] Nigam J N. Development of xylose-fermenting yeast *Pichia stipitis* for ethanol production through adaptation on hardwood hemicellulose acid prehydrolysate[J]. J Appl Microbiol, 2001, 90(2): 208 - 215.
- [8] Chen Ming, Wang Zhoufang, Xia Liming. Ethanol fermentation on xylose by immobilized recombinant yeast[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2008, 42(2): 290 - 293.
- [9] Shen Xueliang, Xia Liming. Lactic acid production from cellulosic material by synergetic hydrolysis and fermentation[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 133(3): 251 - 262.
- [10] Shen Xueliang, Xia Liming. Synergetic saccharification and lactic acid fermentation by coimmobilized cells using cellulosic materials[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2007, 41(5): 823 - 826.
- [11] 孔德林. 提高汽油产品质量措施分析[J]. 当代化工, 2006, 35(1): 47 - 50.
- [12] 李涛. 提高汽油辛烷值的新途径[J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(7): 18 - 23.
- [13] 朱青芳. 乙酰酮的合成方法及生产消费情况[J]. 医药化工, 2007(3): 33 - 37.

(下转第 16 页)

## 1 AGET ATRP 反应机理

2005 年, Min 等<sup>[3]</sup>提出了通过电子转移反应产生的催化剂来进行原子转移自由基聚合, 即 AGET ATRP。此种原子转移自由基聚合以烷基卤化物  $R-X$  为引发剂, 以氧化态的过渡金属络合物为催化剂前驱体, 然后加入还原剂与氧化态的过渡金属反应来产生 ATRP 所需催化剂。接下来的反应机理基本同普通 ATRP 的机理, 其反应机理如图 1 所示。

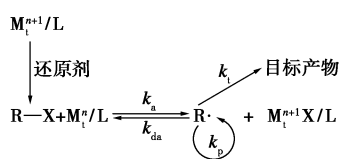


图 1 AGET ATRP 反应机理

首先是高价态过渡金属络合体系在还原剂的作用下, 被还原成低价的金属络合体系(即催化体系), 过渡金属化合物  $M^n$  通过氧化过程从有机卤化物“提取”卤原子, 产生氧化物种  $M^{n+1}X$  和自由基  $R\cdot$ 。接着自由基  $R\cdot$  和烯烃  $M$  反应, 生成自由基  $R-M\cdot$ 。 $R-M\cdot$  与  $M^{n+1}X$  反应, 得到目标产物  $R-M-X$ , 同时过渡金属被还原为  $M^n$ , 可以再次引发新一轮的反应。由  $M^n/M^{n+1}$  催化的氧化还原过程, 能使体系有效地保持一个很低的自由基浓度, 从而大大减少自由基间的终止反应。

## 2 AGET ATRP 研究现状

如今国内外关于 AGET ATRP 的研究主要集中在引发剂、催化剂、配体、还原剂的选择以及反应条件等方面。

### 2.1 引发剂

在 AGET ATRP 实验中, 引发剂的选择与传统的 ATRP 引发剂基本一样, 主要采用端基带卤原子的烷烃, 其中使用最为广泛的是与单体结构相似的烷基卤引发剂<sup>[4]</sup>。

采用不同烷基卤原子的引发剂对聚合有一定的影响。Tan 等<sup>[5]</sup>在低温、非极性溶剂中进行 AGET ATRP 实验, 发现采用烷基氯作引发剂合成出来的高聚物多分散指数较小, 聚合反应可控性好; 对比发现采用烷基溴作引发剂得到的高聚物多分散指数较大, 聚合反应的可控性相对较差。

引发剂的种类影响 AGET ATRP 反应可控性。Xue 等<sup>[6]</sup>采用 4 种不同的引发剂进行 AGET ATRP 实验, 结果发现: 采用 2-溴异丁酸乙酯 (EBriB)、2-溴丙酸甲酯 (MBP)、2-溴丙腈 (BPN)、1-溴乙基苯 (PEBr) 作引发剂时, 实验均满足自由基聚合, 对比发现 BPN 引发效率高于 MBP; 而采用 PEBr 作引发剂时, 合成的高聚物分子质量明显大于理论分子质量, 表明引发效率低, 单体的转化率较小。Xue 等<sup>[7]</sup>还研究了在溴化铁/二苯基-2-吡啶膦 ( $FeBr_3/DPPE$ ) 催化体系中, 不同引发剂与甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 的聚合关系, 结果表明: 采用预定的 5 种引发剂后, 反应均满足活性聚合特点, 即单体聚合与单体的浓度满足线性关系。通过对比实验数据可以发现, 采用 BPN 作引发剂时, 引发速率最快, 分子质量与理论值最接近, 而且合成的共聚物多分散指数最小。对比表明, BPN 更适合作此体系引发剂。

新型引发剂的使用对 AGET ATRP 有着积极的作用。Stoffelbach 等<sup>[8]</sup>利用新型引发剂, 通过微乳液聚合得到结构可控的高聚物, 其中引发剂又起到表面活性剂作用来稳定乳液, 减少了体系中的组成, 合成出的超细聚合物粒子, 其乳液固含量最高可达到 25%。

### 2.2 催化体系

AGET ATRP 反应的催化体系由催化剂和配体组成, 其在聚合反应中起到举足轻重的作用<sup>[9]</sup>。传统的 ATRP 催化剂为低价态的金属卤化物, 其在氧气或水汽存在下不稳定, 卤化物易失活从而导致催化体系失效; 而 AGET ATRP 反应使用高氧化态的金属卤化物作催化剂, 能大大降低卤化物失活引起反应失败的几率。

(上接第 14 页)

- [14] 马成伟, 等. 生物转化法生产 2,3-丁二醇的研究[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(15): 15-18.
- [15] Olson B H, Johnson M J. The production of 2,3-butanediol by *Aerobacter aerogenes*[J]. J Bacterial, 1948, 55: 209-222.
- [16] Zeng A P, et al. Production of 2,3-butanediol in a membrane bioreactor with cell recycle[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 34: 463-468.
- [17] Afschar A S, et al. The production of 2,3-butanediol by fermentation of high test molasses[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1991, 34(5): 582-585.

- [18] Feng Yanqing, Xia Liming. 2, 3-Butanediol Production by *Klebsiella oxytoca* ZU-03 fermentation on xylose[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2009, 29(1): 103-106.
- [19] Ding Xinghong, Xia Liming. Key factors affecting xylitol fermentation from hemicellulosic hydrolysate by *Candida sp.* Zu-04[J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2007, 41(4): 683-687.
- [20] Ding Xinghong, Xia Liming. Effect of aeration rate on production of xylitol from corn cob hemicellulosic hydrolysate[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2006, 133: 263-270. ■