

综述

聚羟基烷酸酯 (PHA) 改性研究进展

周迎鑫, 杨楠, 王希媛, 翁云宣, 刁晓倩, 张敏, 靳玉娟

北京工商大学 材料科学与工程系, 北京 100048

周迎鑫, 杨楠, 王希媛, 等. 聚羟基烷酸酯 (PHA) 改性研究进展. 生物工程学报, 2016, 32(6): 738-747.

Zhou YX, Yang N, Wang XY, et al. Biomanufactured polyhydroxyalkanoates (PHA) modification: a review. Chin J Biotech, 2016, 32(6): 738-747.

摘要: 本文简述了生物制造聚羟基烷酸酯 (PHA), 包括聚 3-羟基丁酸酯 (PHB)、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯) (PHBV)、聚 (3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯) (P3/4HB)、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯) (PHBH) 的产业化现状, 综述了针对 PHA 材料热稳定性差、加工窗口较窄等缺点而进行的一些改性研究。选用适当方法对 PHA 进行改性, 可使其性能得到优化, 应用领域得到拓展。

关键词: 聚羟基烷酸酯, 生物改性, 化学改性, 物理改性

Biomanufactured polyhydroxyalkanoates (PHA) modification: a review

Yingxin Zhou, Nan Yang, Xiyuan Wang, Yunxuan Weng, Xiaoqian Diao, Min Zhang, and Yujuan Jin

Materials Science and Engineering Department, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

Abstract: In this review, we presented the industrial status of biomanufactured polyhydroxyalkanoates (PHA), including poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB), and poly (3-hydroxybutyrate-3-hydroxycaproate) (PHBH). A lot of modification studies, aimed at solving problems of poor thermal stability, narrow processing window and other drawbacks of PHA, are discussed. The properties of PHA can be optimized by using proper modification method, in order to expand its applications.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, biological modification, chemical modification, physical modification

Received: January 13, 2016; **Accepted:** April 25, 2016

Supported by: National Natural Science Foundation of China (Nos. 51473006, 51173005, 51473007, 51503007).

Corresponding author: Yunxuan Weng. Tel/Fax: +86-10-6898-5380; E-mail: wyxuan@th.btbu.edu.cn

国家自然科学基金 (Nos. 51473006, 51173005, 51473007, 51503007) 资助。

网络出版时间: 2016-05-09

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1998.Q.20160509.1502.001.html>

随着石油资源日益紧缺和废弃塑料不当处理而带来白色污染的日益严重,以生物质为原料的可降解高分子材料逐渐成为了当前研发的热点。

聚羟基烷酸酯 (PHA) 是一种典型的利用微生物直接制造的可降解生物聚酯^[1],因具有热塑加工性、生物相容性和生物可降解性而受到人们的广泛关注^[2],被认为是替代传统石油化工塑料中最具有潜力的新材料之一^[3]。

目前,PHA 材料可被应用于水溶胶、纤维^[4]、包装^[5]、塑料制品、医用植入材料^[6]、支架材料^[7]、手术缝线、可控药物缓释载体等。然而 PHA 也存在热稳定性差、加工窗口较窄等缺陷,因此国内外专家和学者利用不同方法对 PHA 进行改性研究,如生物改性、化学改性、物理改性等。

以下将从 PHA 的种类、改性研究进展几方面进行概述和总结。

1 PHA 的种类

目前,学者已发现和确定了 100 多种不同单体结构的 PHA^[8]。按照 PHA 的单体组成,可大致分为:短链 PHA (scl-PHA: short chain length PHA),其单体组成在 3-5 个 C 原子;中长链 PHA (mcl-PHA: medium chain length PHA),其单体组成在 6-16C 原子;短链中长链共聚 PHA (scl-mcl-PHA),由短链和中长链单体共聚形成。根据单体单元的连接方式,PHA 可分为:均聚 PHA (Homopolymer)、无规共聚 PHA (Random copolymer) 和嵌段共聚 PHA (Block copolymer)。

PHA 常见的产品包括聚 3-羟基丁酸酯 (PHB)^[9]、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)

(PHBV)^[10]、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基丙酸甲酯) (PHBHP)、聚 (3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯) (P3/4HB)^[11]、聚 (3-羟基丁酸酯-3-羟基己酸酯) (PHBH)^[12]等。PHB 是 PHA 家族当中研究最广泛的一位成员,具有较好的机械性能以及生物相容性。PHBV 的生物相容性良好,生物降解性优良,耐高温,结晶度高。PHBH 的弹性和塑性较好,PHBH 的机械性能比 PHB 更加优异。与 PHB 的硬度高、脆性强相比,PHBH 由于其结晶度比 PHB 低,硬度和脆性也得到了一定程度的改善。PHBH 具有优良的生物降解性,同时具有良好的塑性和硬度。

2 PHA 产业化发展过程

在最初的研究中,PHA 主要应用于医学、生物等方面^[13]。由于 PHA 具有一些特殊的性质,如可持续性、环境友好性 (生物可降解性)、生物相容性^[14]、疏水性等,并且其热性能、力学性能与某些以石油为原料合成的塑料如聚乙烯、聚丙烯类似,因而它被认为是一种可替代传统石油化工类塑料的可持续发展的材料^[15]。

1925 年,PHB 首先由法国巴斯德研究所的 Lemoigne 在巨大芽孢杆菌中发现,并确定 3-羟基丁酸 (3HB) 的均聚物为 PHB^[16]。20 世纪 70 年代由英国 ICI 公司对其开发生产,利用天然土壤微生物,通过发酵生产 PHA。

之后,美国、德国、日本和中国等在发酵工艺、性能和用途方面取得一系列的进展,部分 PHA 产品已进行到工业化试生产的阶段。

目前已工业化生产的 PHA 产品种类有 PHB、PHBV、P3/4HB,主要生产厂商及产能见表 1。

表 1 国内外 PHA 生产企业及产能一览

Table 1 PHA manufacturers and capacity thereof in China and abroad^[17-18]

Manufacturers	Types of PHA	Productivity (t/a)	Proposed projects (t/a)
Biocycle, Brazil	PHB	100	
Biomers, Germany	PHB	/	1 000
Ningbo Tianan Biologic Material Co. Ltd	PHBV	2 000	10 000
Procter & Gamble Co.	PHBH	5 000	/
Kaneka Corporation, Japan	PHBH	5 000	20 000
Metabolix Inc.	P3/4HB	350	50 000
Archer Daniels Midland Company	P3/4HB	/	50 000
Tianjin GreenBio Materials Co., Ltd	P3/4HB	10 000	
Shenzhen Ecomann Biotechnology Co. Ltd	P3/4HB	5 000	/

由表 1 可见, 目前生产 PHA 的生产企业主要有巴西的 Biocycle 公司, 目前产能 100 t/年; 德国慕尼黑 Biomers 公司拟建产能 1 000 t/年生产线; 美国 Metabolix 公司目前产能 350 t/年 (英国 ICI (Zeneca) 公司先将专利转让给美国孟山都公司, 孟山都公司又转让给美国 Metilabox 公司), 对外宣布拟建设规模为 50 000 t/年; 美国 P&G 公司以及日本 Kaneka 株式会社生产 PHBH, 目前产能均为 5 000 t/年^[17], Kaneka 株式会社拟建设产能 20 000 t/年生产线; 宁波天安生物材料公司 PHBV 目前产能 2 000 t/年, 拟建设规模 10 000 t/年; 美国 ADM 公司与 Metabolix 公司合作^[18]拟建设 50 000 t/年规模工厂; 天津国韵生物科技公司 and 深圳意可曼生物科技有限公司 2 个企业均生产 P3/4HB, 目前产能分别为 10 000 t/年、5 000 t/年, PHA 的改性研究进展与其他脂肪族生物降解聚酯类似, PHA 材料在加

工和性能方面也存在一些缺点, 如易水解、热稳定性差、加工成型周期长、加工窗口较窄; 较差的韧性和综合机械力学性能, 以及较高的成本, 以上这些缺点使得 PHA 目前还不能大量被使用。国内外专家和学者对 PHA 进行了改性研究^[19], 如生物改性、化学改性和物理改性等, 以提高性能, 降低生产成本, 推进应用。

2.1 生物改性

在 PHA 的改性手段中生物改性是十分重要的方法, 可从源头对材料的结构进行改进。PHA 的生物改性是通过微生物发酵, 在不同碳源、不同发酵条件下, 在 PHA 分子链段引入其他功能的羟基脂肪酸链节单元, 以达到改善 PHA 性能的目的^[20]。利用生物技术调控 PHA 分子结构, 使 PHA 性能多样化^[21], 满足不同领域应用要求。

PHB 化学结构规整, 结晶度高, 具有较好的机械性能、生物相容性以及生物降解性。PHB 脆、硬、且断裂伸长率较低。其熔点为 180 °C, 分解温度约为 190–200 °C, 熔点和分解温度较为接近, 在熔融状态下极不稳定, 因此使其成型加工的难度增加。这些缺点大大限制 PHB 的应用范围。利用细菌发酵在 PHB 链段上引入其它羟基脂肪酸的链节单元, 以改善 PHB 的性能, 如降低熔点、结晶度, 改善材料的抗冲击性能和加工性能。

英国 ICI 公司以葡萄糖和丙酸为发酵原材料, 利用真养产碱杆菌, 对 PHBV 进行规模化生产^[22], 商品名为 Biopol。PHB 合成过程中以葡萄糖为基质, 将奇数碳的有机酸作为前体加入到真养产碱杆菌培养基中, 真养产碱杆菌可以在胞内积累 PHBV, PHBV 中羟基戊酸 (HV) 的含量受有机酸与葡萄糖的比例的影响, 因此

可得到 HV 单元含量不同的共聚物。由于分子链上羟基丁酸 (HB) 和 HV 单元的无规分布破坏原有分子的结构规整度,其结晶晶体规整性下降且呈现不同的结晶形态,材料的熔点和结晶度降低,拉伸强度和弯曲模量得到改善,拓宽其应用范围。

Tanadchangsang 等^[23]采用加入奇数碳的有机酸为前体,采用钩虫贪铜菌进行发酵,连续添加碳源生产出聚羟基脂肪酸酯 [P(3HB-co-3HV-co-4HV)] 共聚酯。

Ishida 等^[24]利用混合碳源 4HBA 和丁酸,成功制备出不同 4HB 含量的 P3/4HB。发现当 3HB 含量为主时,随着 4HB 含量的增加,材料的熔融温度降低;而当 4HB 含量为主时,随着 4HB 含量的增加,材料的熔融温度升高。材料的玻璃化转变温度随 4HB 含量的增加呈线性下降。张素蕴等^[25]对 4HB 含量不同的 P3/4HB 的力学性能进行研究发现。随着 4HB 含量的升高,共聚酯的断裂伸长率升高。

李荷等^[26]研究丁醇对发酵生产 PHBH 共聚物中单体组成的影响。发现在培养基中添加正丁醇,可降低 PHBH 中 3HH 的含量。由嗜水性气单孢菌 (*Aeromonas hydrophila* 4AK4) 合成的 PHBH 中,发现 PHBH 性能与 3HH 含量有密切关系。PHBH 的熔点随着 3H 含量的增加而降低,材料的柔性和断裂伸长率则随着 3H 含量的增加而增加。欧阳少平等^[27]将 *A. hydrophila* 4AK4 用于 PHBH 的发酵生产,通过改变葡萄糖酸钠和月桂酸这两种碳源的组分比例,可使 *A. hydrophila* 4AK4 合成的 PHBH 中 3H 摩尔含量由 15%左右降至 3%–12%,实现对 PHBH 单体组成的调控。

生物改性可对 PHA 分子结构进行调控,部

分地实现了改善性能的目的。但实际生产的每一类 PHA,目前都会存在一些缺陷,如热加工区间窄、不易加工等,需要在实际塑料加工过程中再进行化学或物理的改性。

2.2 化学改性

在 PHA 的化学改性中,接枝与嵌段是最为常见的方法,也是研究的热点。

2.2.1 接枝改性

通过接枝的方法,可改善 PHA 的性能。

叶鹤荣等^[28]利用 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线辐照的方法将顺丁烯二酸酐 (MA) 接枝到 PHB 的主链上。研究发现接枝 MA 后的产物比未接枝的 PHB 的粘均分子量明显降低,熔融温度和热分解温度提高,其中热分解温度最高可提高 42.2 °C,热稳定性有较大幅度的提升。

李静等^[29]以过氧化二异丙苯 (DCP) 为引发剂,将甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 单体接枝到 PHBV 单体上进行改性。研究发现接枝 GMA 对 PHBV 链段的活动产生一定程度的影响,对 PHBV 的结晶产生一定成核的效应。

2.2.2 嵌段改性

利用嵌段的方法,可使 PHA 的热稳定性得到改善。

陈成等^[30]利用辛酸亚锡作为催化剂,将 PHB 与聚己内酯 (PCL) 进行酯交换反应得到嵌段共聚物。对嵌段共聚物的结构和性能进行表征,发现 PHB-co-PCL 自身的晶体结构并未发生变化,但 PHB-co-PCL 的结晶行为随酯交换量增加而产生较大变化,其在空气中的热稳定性因 PCL 链段的引入略有提升。

2.3 物理改性

在 PHA 的物理改性中,共混是较为常见的

方法之一。通过共混的方法,可弥补 PHA 某些性能方面的不足。

2.3.1 与聚氧化乙烯 (PEO) 共混

聚氧化乙烯 (PEO) 是结晶聚合物,具有良好的水溶性以及生物相容性。

Na 等^[31]将 P (3HB)、P[(3HB)-co-(3HP)]和聚羟基丙酸酯与 PEO ($M_n=3\times 10^5$) 进行共混。研究发现,随着 PEO 含量的增加,共混材料的玻璃化温度和熔融温度显著降低。

王万杰等^[32]将 PHB 与 PEO 制备共混材料,发现 PEO 的加入可降低 PHB 的加工温度,改善 PHB 的脆性,提高共混材料的冲击强度。

2.3.2 与聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 共混

聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 是一类生物可降解高分子材料,具有优良的机械性能、良好的可生物降解性以及可加工性^[33]。

Ma 等^[34]分别将 PHB、PHBV 与 PBS 制备成共混物。研究发现,加入 PBS 后,PHBV 的韧性得到明显改善,其中 PBS 含量为 20%时,断裂伸长率提升近一倍;添加相容剂后的 PHB/PBS 共混物,其拉伸强度和韧性提升,断裂伸长率可达 400%。

2.3.3 与聚碳酸亚丙酯 (PPC) 共混

聚碳酸亚丙酯 (PPC) 由二氧化碳、环氧丙烷 (PO) 催化合成,具有较高的抗冲击性和韧性^[35]。

李静等^[36]将甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝到 PHBV 主链上得到接枝物 PHBV-GMA,之后与马来酸酐封端的聚碳酸亚丙酯 (MA-PPC) 进行反应性共混,得到 PHBV/PPC 共混物。研究发现,MA-PPC 的加入,可使 PHBV 的结晶受到阻碍、球晶尺寸变小、结晶度和结晶能力降低。

2.3.4 与聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT) 共混

聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT),是一类可完全生物降解的高分子材料,其柔韧性优良,断裂伸长率和冲击强度优异^[37]。

欧阳春发等^[38]通过熔融共混制备 PHBV/PBAT 共混物,发现 PBAT 的加入可使 PHBV 的结晶过程受到抑制,并可大幅度改善 PHBV 的力学性能。其中 PBAT 含量 50%时,PHBV 的断裂伸长率和冲击强度分别提高 19 倍和 22.6 倍。

2.3.5 与聚乳酸 (PLA) 共混

聚乳酸 (PLA) 是一种生物基聚合物,具有较好的机械性能、相容性及生物降解性等,已在农业、医用、包装等领域被广泛应用^[39]。纤维级 PLA 的热稳定性和可纺加工性较好,可应用于熔喷非织造行业。国内外许多学者对 PHA 与 PLA 的共混物进行研究。

(1) PHB/PLA 共混体系

葛骏等^[40]将 PHB 与左旋聚乳酸 (PLLA) 混合制成薄膜,研究发现共混后,薄膜的结晶性明显提高。

杜江华等^[41]将 PLLA、PEO 与 PHB 共混,改善 PHB 的力学性能和降解速率。发现 PHB/PLLA/PEO 初生纤维经在 50 °C 和 110 °C 下拉伸 2 倍后,共混纤维的断裂强度增加。

(2) PHBV/PLA 共混体系

朱斐超等^[42]通过熔融共混制备成共混材料 PHBV/PLA。发现 PLA 对 PHBV 的结晶具有稀释作用,使 PHBV 无定形区的大分子链活动更容易。

Zhao 等^[43]通过熔融共混将 PHBV 和 PLA 制备成共混材料 PHBV/PLA。通过流变性能测

试发现低频区内,当 PHBV 含量由 15%至 30% 时,材料的熔体弹性得到明显的提升。

陶剑等^[44]将 PLA、PPC 以及 PHBV 制备成 PLA/PPC/PHBV 共混膜研究发现,PPC 和 PLA 的加入可分别提高共混物的断裂伸长率和拉伸强度,当 PPC 含量为 60%时,断裂伸长率可达 170%,PLA/PPC/PHBV (40/40/20) 具有较高的综合力学性能。

(3) PHBH/PLA 共混体系

Zhao 等^[45]通过制备一系列不同比例的共混物,对 PHBH/PLA 进行研究。研究发现,共混物的力学性能可随共混比例发生改变,材料分解温度得到提升。

王淑芳等^[46]通过熔融共混法制备共混物 PLA/PHBH,发现 PHBH 的含量越多,PLA/PHBH 的拉伸强度及杨氏模量越低,生物降解速率越高。其中 PLA/PHBH (W/W)=20/80 的力学性能和降解性能优良。

Lim 等^[47]通过制备半结晶 PLA/PHBH 复合材料,发现随着 PHBH 含量的增多,PLA 的结晶逐渐受到抑制。PHBH 的加入,使材料产生更大的塑性变形,从而使 PLA/PHBH 的韧性得到改善,其中 PLA/PHBH (80/20) 的韧性较好,由纯 PLA 的 3.2 MPa 提升至 68.7 MPa。

张姗等^[48]通过溶液共混法制备复合材料 PLLA/PHBH,发现 PLLA 和 PHBH 间存在一定的相互作用。随着共混比例的变化,PLLA 的玻璃化温度和冷结晶发生变化,其中 PLLA 的相对分子质量越大,球晶的规整性越差。当 PLLA/PHBH (W/W)=70/30 时,PHBH 能使 PLLA 的链段运动加快,结晶成核密度提高,结晶速率加快。

本课题组针对 PHBH 结晶度低、力学性能差(断裂伸长率不高,拉伸强度和拉伸弹性模量低)、加工窗口较窄、成型加工困难等缺点,利用 PLA 优良的机械性能和可加工性,采用熔融共混法将 PHBH 和 PLA 共混以改善 PHBH 性能上的缺陷^[49-50]。TGA 结果表明热稳定性得到提高,PHBH/PLA 的综合力学性能得到改善。PHBH/PLA (80/20, wt%) 的相容性和力学性能最佳,其中断裂伸长率和冲击强度相对 PHBH 分别提高 38%和 15.7%。

2.3.6 添加小分子物质

小分子的加入可提高 PHA 的塑化性能。

Grillo 等^[51]研究了小分子添加物对 PHB 性能的影响,其中小分子添加物有 PEG200、甘油以及季戊四醇等。由于这些小分子添加物中含多羟基,可提高 PHB 吸湿性,加速 PHB 的热降解。季戊四醇对 PHB 同时起到增塑和填充的作用,可以增塑 PHB 并且提高材料的模量。

Bibers 等^[52]研究了低分子增塑剂 PEG、癸二酸二辛酯、LaPor1503、Laprol5003 等对 PHB 的作用。增塑剂含量为 5%–20%时,共混体系为均相体系,组分间完全相容,PHB 的断裂伸长率得到提升。增塑剂可弱化非晶区分子间的作用力,破坏晶区结构的有序性,因此可使材料的弹性有所变化。

Janigová 等^[53]通过甘油和三醋酸甘油酯增塑 PHB。发现甘油的醇解可使 PHB 的热降解加速,而三醋酸甘油酯则可提高 PHB 的热稳定性。

Wang 等^[54]将 PHB、PHBH 和 ATBC 共混,其中 ATBC 作为一种有效的增塑剂可降低玻璃化温度并且提高 PHB 的热塑性。

3 结论

PHA 作为生物基可降解聚合物, 是一种非常有发展和应用前景的材料, 但是加工区间窄、热稳定性差、成本高等缺点制约了它的发展。通过生物改性、共混物理改性及其接枝、嵌段等化学改性的方法, 可以在既保证其原有生物降解性能同时, 又能提高它的加工性、物理性能、热稳定性等性能。选用适当的改性方法, 可得到性能优良的材料, 扩宽其应用范围, 改性材料可应用于包装和塑料制品等领域。

REFERENCES

- [1] Huang JB, Shang LA. Advance in biosynthesis of polyhydroxyalkanoate. *Chem Ind Eng Prog*, 2011, 30(9): 2041–2048 (in Chinese).
黄锦标, 尚龙安. 聚羟基烷酸酯的生物合成研究进展. *化工进展*, 2011, 30(9): 2041–2048.
- [2] McChalicher CWJ, Srienc F. Investigating the structure-property relationship of bacterial PHA block copolymers. *J Biotech*, 2007, 132(3): 296–302.
- [3] Ciesielski S, Mozejko J, Pisutpaisal N. Plant oils as promising substrates for polyhydroxyalkanoates production. *J Clean Prod*, 2015, 106: 408–421.
- [4] Antipov EM, Dubinsky VA, Rebrov AV, et al. Strain-induced mesophase and hard-elastic behaviour of biodegradable polyhydroxyalkanoates fibers. *Polymer*, 2006, 47(15): 5678–5690.
- [5] Khosravi-Darani K, Bucci DZ. Application of polyhydroxyalkanoate in food packaging: improvements by nanotechnology. *Chem Biochem Eng Quart*, 2015, 29(2): 275–285.
- [6] Xu XY, Li XT, Peng SW, et al. The behaviour of neural stem cells on polyhydroxyalkanoate nanofiber scaffolds. *Biomaterials*, 2010, 31(14): 3967–3975.
- [7] Lv HX, Yang ZQ, Lv XY, et al. Biocompatibility of surface modified PHBHHx with rat embryonic neural stem cells. *Chin J Biotech*, 2012, 28(10): 1216–1226 (in Chinese).
吕海侠, 杨志倩, 卢晓云, 等. PHBHHx 膜表面亲水改性及其与神经干细胞生物相容性. *生物工程学报*, 2012, 28(10): 1216–1226.
- [8] Chuah JA, Tomizawa S, Yamada M, et al. Characterization of site-specific mutations in a short-chain-length/medium-chain-length polyhydroxyalkanoate synthase: *in vivo* and *in vitro* studies of enzymatic activity and substrate specificity. *Appl Environ Microbiol*, 2013, 79(12): 3813–3821.
- [9] Chen Q, Zhang LH. Study on synthesis of PHB by moderate halophile and aqueous extraction of PHB. *Appl Mech Mater*, 2014, 448-453: 160–163.
- [10] Nanda MR, Misra M, Mohanty AK. The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296(8): 719–728.
- [11] Chen ZF, Cheng ST, Xu KT. Block poly(ester-urethane)s based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxyhexanoate-co-3-hydroxyoctanoate). *Biomaterials*, 2009, 30(12): 2219–2230.
- [12] Ye HM, Wang Z, Wang HH, et al. Different thermal behaviors of microbial polyesters poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Polymer*, 2010, 51(25): 6037–6046.
- [13] Liu HF, Ding XL, Zhou G, et al. Electrospinning of nanofibers for tissue engineering applications. *J Nanomater*, 2013, 2013: 495708.
- [14] Chen GQ, Zhang JY, Wang Y. White Biotechnology for biopolymers: hydroxyalkanoates and polyhydroxyalkanoates: production and applications//Pandey A, Hofer R, Larroche C, et al, Eds. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 555–574.
- [15] Yan Q, Li Y, Chen J, et al. Progress on the

- biosynthesis of medium-chain-length polyhydroxyalkanoates by microorganisms. *Chin J Biotech*, 2001, 17(5): 485–490 (in Chinese).
- 严群, 李寅, 陈坚, 等. 微生物合成中链聚羟基脂肪酸酯研究进展. *生物工程学报*, 2001, 17(5): 485–490.
- [16] Sudesh K, Doi Y. Molecular design and biosynthesis of biodegradable polyesters. *Polym Adv Technol*, 2000, 11(8/12): 865–872.
- [17] Weng YX, Zhou YX, Zhang M. The development and commercialization of biobased, biodegradable plastics in China. *Ind Biotech*, 2014, 10(2): 73–78.
- [18] Chen GQ. Current status and industrialization of biopolyesters polyhydroxyalkanoate (PHA). *New Chem Mater*, 2010, 38(10): 1–7 (in Chinese).
- 陈国强. 生物高分子材料聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 开发现状及产业化前景分析. *化工新型材料*, 2010, 38(10): 1–7.
- [19] Hu FQ, You S, Chen GQ. Synthesis of medium-chain-length polyhydroxyalkanoate (mcl PHA) in type I PHA synthase negative mutant of *Aeromonas hydrophila*. *Chin J Biotech*, 2005, 21(4): 524–529 (in Chinese).
- 胡风庆, 游松, 陈国强. 中长链聚羟基脂肪酸酯 (mcl PHA) 在嗜水气单胞菌 I 型 PHA 合酶缺失突变株中的合成. *生物工程学报*, 2005, 21(4): 524–529.
- [20] Ansari NF, Amirul AA. Preparation and characterization of polyhydroxyalkanoates macroporous scaffold through enzyme-mediated modifications. *Appl Biochem Biotech*, 2013, 170(3): 690–709.
- [21] Lu XY, Wu Q, Zhang WJ, et al. Studies on synthesis of polyhydroxyalkanoate consisting of 3-hydroxyvalerate by *Aeromonas hydrophila*. *Chin J Biotech*, 2004, 20(5): 779–783 (in Chinese).
- 卢晓云, 吴琼, 张万蛟, 等. 嗜水气单胞菌合成含 3-羟基戊酸单体的聚羟基脂肪酸共聚酯的研究. *生物工程学报*, 2004, 20(5): 779–783.
- [22] Yu ZF, Ding YC, Yang YY, et al. Research progress on biopolyester polyhydroxyalkanoate (PHA) modifications. *Polym Bull*, 2010, (11): 1–9 (in Chinese).
- 于志方, 丁勇超, 杨亚亚, 等. 非石油基高分子材料聚羟基脂肪酸酯 PHA 的改性研究进展. *高分子通报*, 2010, (11): 1–9 (in Chinese).
- [23] Tanadchangsang N, Yu J. Miscibility of natural polyhydroxyalkanoate blend with controllable material properties. *J Appl Polym Sci*, 2013, 129(4): 2004–2016.
- [24] Ishida K, Wang Y, Inoue Y. Comonomer unit composition and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)s biosynthesized by *Ralstonia eutropha*. *Biomacromolecules*, 2001, 2(4): 1285–1293.
- [25] Zhang SY, Cong CB, Xu RW, et al. Research of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymers's physical properties. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2007, 34(S2): 57–60 (in Chinese).
- 张素蕴, 丛川波, 徐日炜, 等. (3-羟基丁酸酯)-(4-羟基丁酸酯) 共聚物的物理性能. *北京化工大学学报*, 2007, 34(S2): 57–60.
- [26] Li H, Ouyang SP, Wu Q, et al. Effect of n-Butanol on microbial production of copolyesters consisting of 3-hydroxybutyrate and 3-hydroxyhexanoate by *Aeromonas hydrophila* 4AK4. *Chin Biotechnol*, 2003, 23(11): 72–75 (in Chinese).
- 李荷, 欧阳少平, 吴琼, 等. 丁醇对发酵生产 3-羟基丁酸与 3-羟基己酸共聚酯(PHBHHx)单体组成的影响. *中国生物工程杂志*, 2003, 23(11): 72–75.
- [27] Ouyang SP, Qiu YZ, Wu Q, et al. Fermentative production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) by recombinant *Aeromonas hydrophila* 4AK4 (pTG01). *Chin J Biotech*, 2003, 19(6): 709–714 (in Chinese).
- 欧阳少平, 丘远征, 吴琼, 等. 重组嗜水气单胞菌 *Aeromonas hydrophila* 4AK4 中 3-羟基丁酸 3-羟基己酸共聚酯 PHBHHx 的发酵生产. *生物工程学报*, 2003, 19(6): 709–714.
- [28] Ye HR, Yang DZ, Hu P, et al. Grafting of maleic anhydride onto poly(β -hydroxybutyrate) by ^{60}Co radiation. *Acta Polym Sin*, 2005, (4): 678–682 (in Chinese).

- 叶鹤荣, 杨冬芝, 胡平, 等. 聚 β -羟基丁酸酯辐照接枝顺丁烯二酸酐及产物表征. 高分子学报, 2005, (4): 678–682.
- [29] Li J. Thermal properties and morphology of graft copolymers for PHBV-GMA and PHBV-GMA/PPC blend. *Polym Bull*, 2010, (6): 61–66 (in Chinese).
李静. PHBV-GMA 与 PHBV-GMA/PPC 共混物中接枝物的热性能与形态结构. 高分子通报, 2010, (6): 61–66.
- [30] Chen C, Fei B, Peng SW, et al. Study on the transesterification of poly(β -hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone). *Acta Polym Sin*, 2002, (2): 123–148 (in Chinese).
陈成, 费宾, 彭树文, 等. 聚 β -羟基丁酸酯和聚 ϵ -己内酯的酯交换反应. 高分子学报, 2002, (2): 142–148.
- [31] Na YH, Yong H, Asakawa N, et al. Miscibility and phase structure of blends of poly(ethylene oxide) with poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxypropionate), and their copolymers. *Macromolecules*, 2002, 35(3): 727–735.
- [32] Wang WJ, Song XL, Yu PD, et al. Study on the mechanical properties and rheological behaviors of PEO/PHB blends[C]//Chinese Chemical Society 28th Annual Meeting of the 18th Session Abstracts. Beijing: Chinese Chemical Society, 2012 (in Chinese).
王万杰, 宋贤玲, 俞培德, 等. PEO/PHB 共混材料力学性能及流变行为研究[C]//中国化学会第 28 届学术年会第 18 分会场摘要集. 北京: 中国化学会, 2012.
- [33] Choudhury N, Sarma BK. Structural analysis of chemically deposited nanocrystalline PbS films. *Thin Solid Films*, 2011, 519(7): 2132–2134.
- [34] Ma PM, Hristova-Bogaerds DG, Lemstra PJ, et al. Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297(5): 402–410.
- [35] Chen WF, Xiao M, Wang SJ, et al. Preparation and properties of biodegradable blends of poly(propylene carbonate) and poly(lactic acid). *Polym Mater Sci Eng*, 2010, 26(3): 142–145 (in Chinese).
陈卫丰, 肖敏, 王拴紧, 等. 生物降解聚甲基乙撑碳酸酯/聚乳酸共混复合材料的制备与性能. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 142–145.
- [36] Li J, Sun CR, Zhang XQ. Thermal properties, dynamic mechanical properties and morphology of PHBV/PPC reactive blends. *Polym Mater Sci Eng*, 2013, 29(3): 43–46 (in Chinese).
李静, 孙春荣, 张学全. PHBV/PPC 反应共混物的热性能与动态力学性能及形态结构. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(3): 43–46.
- [37] Fukushima K, Rasyida A, Yang MC. Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. *J Polym Res*, 2013, 20: 302.
- [38] Ouyang CF, Jia RP, Wang X, et al. Morphology and properties of PHBV/PBAT blends. *China Plast*, 2008, 22(6): 44–48 (in Chinese).
欧阳春发, 贾润萍, 王霞, 等. PHBV /PBAT 共混物形态与性能研究. 中国塑料, 2008, 22(6): 44–48.
- [39] Pang X, Zhuang XL, Tang ZH, et al. Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization. *Biotech J*, 2010, 5(11): 1125–1136.
- [40] Ge J, Li ZB, Gao QG. The study of crystallinity of biodegradable polymer poly(L-lactide) and polyhydroxybutyrate blend film. *Acta Scient Natural Univ Sunyat*, 2011, 50(5): 44–49 (in Chinese).
葛骏, 李志兵, 高桥功. 可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄膜结晶性的研究. 中山大学学报 (自然科学版), 2011, 50(5): 44–49.
- [41] Du JH, Yang QF, Fan XD. Crystalline structure and tensile properties of PHB/PLLA/PEO blend fiber. *China Synth Fiber Ind*, 2012, 35(2): 32–35 (in Chinese).
杜江华, 杨青芳, 范晓东. PHB/PLLA/PEO 共混纤维的晶态结构与拉伸性能研究. 合成纤维工业, 2012, 35(2): 32–35.
- [42] Zhu FC, Yu B, Han J. Structure and miscibility of

- poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(lactic acid) blends for melt-blown nonwovens. *Polym Mater Sci Eng*, 2014, 30(8): 81–84, 90 (in Chinese).
- 朱斐超, 于斌, 韩建. 熔喷非织造用 PHBV/PLA 共混体系的结构与相容性. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(8): 81–84, 90.
- [43] Zhao HB, Cui ZX, Wang XF, et al. Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. *Compos Part B: Eng*, 2013, 51: 79–91.
- [44] Tao J, Hu D, Liu L, et al. Thermal characteristics, mechanical properties and degradability of PLA/PPC/PHBV blends. *Ion Exch Adsorpt*, 2010, 26(1): 59 - 67 (in Chinese).
- 陶剑, 胡丹, 刘莉, 等. PLA, PPC 和 PHBV 共混物的热性能、力学性能和生物降解性能研究. *离子交换与吸附*, 2010, 26(1): 59–67.
- [45] Zhao Q, Wang SF, Kong MM, et al. Phase morphology, physical properties, and biodegradation behavior of novel PLA/PHBHHx blends. *J Biomed Mater Res Part B*, 2012, 100B(1): 23–31.
- [46] Wang SF, Guo TY, Yang C, et al. Mechanical properties and biodegradability of poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)(PLA/PHBHHx) blends. *Ion Exch Adsorpt*, 2006, 22(1): 1–8 (in Chinese).
- 王淑芳, 郭天瑛, 杨超, 等. 微生物合成的 β -羟基丁酸酯与 β -羟基己酸酯共聚物/聚乳酸共混材料 (PHBHHx/PLA) 的力学性能与生物降解性研究. *离子交换与吸附*, 2006, 22(1): 1–8.
- [47] Lim JS, Park KI, Chung GS, et al. Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites. *Mater Sci Eng: C*, 2013, 33(4): 2131–2137.
- [48] Zhang S, Jia D, Ding CK, et al. Effect of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on the crystalline properties of poly(L-lactic acid). *China Plast*, 2013, 27(1): 28–31 (in Chinese).
- 张姗, 贾堤, 丁长坤, 等. 聚羟基丁酸己酸酯对聚乳酸结晶性能的影响. *中国塑料*, 2013, 27(1): 28–31.
- [49] Zhou YX, Huang ZG, Diao XQ, et al. Characterization of the effect of REC on the compatibility of PHBH and PLA. *Polym Test*, 2015, 42: 17–25.
- [50] Zhou YX, Diao XQ, Weng YX, et al. Compatibility of PHBH/PLA blends. *China Plast*, 2015, (4): 48–53 (in Chinese).
- 周迎鑫, 刁晓倩, 翁云宣, 等. PHBH/PLA 共混物相容性研究. *中国塑料*, 2015, (4): 48–53.
- [51] Grillo Fernandes E, Pietrini M, Chiellini E. Thermo-mechanical and morphological characterization of plasticized poly[(R)-3-hydroxybutyric acid]. *Macromol Symp*, 2004, 218(1): 157–164.
- [52] Bibers I, Tupureina V, Dzene A, et al. Improvement of the deformative characteristics of poly- β -hydroxybutyrate by plasticization. *Mech Compos Mater*, 1999, 35(4): 357–364.
- [53] Janigová I, Lacík I, Chodák I. Thermal degradation of plasticized poly (3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. *Polym Degrad Stabil*, 2002, 77(11): 35–41.
- [54] Wang L, Zhu WF, Wang XJ, et al. Processability modifications of poly(3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107(1): 166–173.

(本文责编 陈宏宇)