

聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 及其共混纤维研究进展

李义^{1,2}, 张旭³, 黄威⁴, 陈鹏⁴, 陈国强³, 佟毅^{1,2}

1 中粮集团有限公司, 北京 100020

2 玉米深加工国家工程研究中心, 吉林 长春 130031

3 清华大学 生命科学学院, 北京 100084

4 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室 宁波市高分子材料重点实验室, 浙江 宁波 315201

李义, 张旭, 黄威, 等. 聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 及其共混纤维研究进展. 生物工程学报, 2020, 36(5): 829–837.

Li Y, Zhang X, Huang W, et al. Research progress in polyhydroxyalkanoates (PHA) and their blend fibers. Chin J Biotech, 2020, 36(5): 829–837.

摘要: 聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 是代表性的生物基可降解高分子, 其种类超过 150 种, 性能多样、可调。文中综述了 PHA 的研究概况及潜在应用, 介绍了四代商业化 PHA 的性质及其与其他生物基可降解材料形成共混纤维的研究进展。

关键词: 聚羟基脂肪酸酯, 聚乳酸, 生物基可降解, 共混纤维, 应用

Research progress in polyhydroxyalkanoates (PHA) and their blend fibers

Yi Li^{1,2}, Xu Zhang³, Wei Huang⁴, Peng Chen⁴, Guo-Qiang Chen³, and Yi Tong^{1,2}

1 China Oil & Foodstuffs Corporation (COFCO), Beijing 100020, China

2 National Engineering Research Center of Corn Deep Processing, Changchun 130031, Jilin, China

3 School of Life Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China

4 Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Zhejiang Key Laboratory of Bio-based Polymeric Materials Technology and Application, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering (NIMTE), CAS, Ningbo 315201, Zhejiang, China

Abstract: Polyhydroxyalkanoate (PHA) is a representative biodegradable polymer with more than 150 varieties and various properties. This article reviews the research status and potential applications of PHA, and introduces the properties of four-generation commercial PHA and its research progress in blend fibers with other biodegradable materials.

Keywords: polyhydroxyalkanoates, polylactic acid, biodegradable, blend fibers, application

Received: August 27, 2019; **Accepted:** November 11, 2019

Supported by: National Natural Science Foundation of China (Nos. 31430003, 21761132013, 31870859).

Corresponding authors: Yi Tong. Tel: +86-10-80985558; Fax: +86-10-80985766; E-mail: tongyi@cofco.com

Guo-Qiang Chen. Tel: +86-10-62783844; Fax: +86-10-62794217; E-mail: chengq@mail.tsinghua.edu.cn

Peng Chen. Tel: +86-574-86685283; Fax: +86-574-86685186; E-mail: pchen@nimte.ac.cn

国家自然科学基金 (Nos. 31430003, 21761132013, 31870859) 资助。

聚羟基脂肪酸酯 (Polyhydroxyalkanoates, PHA) 是一类由微生物发酵获得的天然高分子材料^[1-3]。目前已经发现了超过 150 种 PHA 聚合物, 其性能各有不同^[2]。PHA 具有优良的热塑加工性、生物相容性和生物可降解性, 被公认为绿色环保型高分子材料, 受到日益关注^[2,4-5]。但是, 其疏水性强、热稳定性差、加工窗口窄、成本高等缺点制约了它的进一步发展^[6-7]。而通过与其他生物基可降解高分子如聚乳酸 (PLA)^[8-9]、透明质酸 (HA)^[10]、壳聚糖 (CS)^[11]等进行共混, 可有效改善其疏水性、热稳定性、结晶性能等问题, 从而满足更多领域的需求。

1 PHA 概述

PHA 是一种存在于微生物胞内的天然聚酯, 由羟基脂肪酸单体中的羧基和同种或不同种羟基脂肪酸单体中的羟基形成酯键连接起来的线性高分子^[1,4]。PHA 多以碳源和能量储存的形式参与微生物胞内的代谢活动, 类似于植物的淀粉或动物的脂肪^[12-13]。胞内 PHA 在透射电子显微镜 (TEM) 下的形貌及其结构通式见图 1, 其分子量约为 50–2 000 kDa^[13]。事实上, PHA 并非一种高分子, 而是一类结构相似、性能各异的高分子统称^[2]。PHA 的命名一般简写成“P+ABC”。例如, 只含有 3-羟基丁酸的 PHA, 写成 PHB; 同时含有 3-羟基丁酸和 3-羟基戊酸的 PHA, 写成 PHBV。当需要

强调共聚比例或构型时, 还有其他的缩写形式^[2]。生物可降解性是 PHA 的典型特征^[1-2], 使 PHA 可自然循环而不产生工业垃圾, 还可作为肥料使用^[14]。另外, PHA 具有良好的生物相容性, 其典型降解产物 3-羟基丁酸 (3HB) 是人体血液中常见的酮体之一, 不会引起免疫排斥或代谢毒性^[15]。因而, PHA 被认为最有潜力替代传统石油基高分子的材料之一, 也日益成为研究热点^[1-2,16-17]。

2 PHA 分类

已报道的 150 余种 PHA 单体均为单一手性的 R-型异构体, 大部分为碳链长度 3–14 的 3-羟基脂肪酸 (3HA), 还有部分 4HA 和 5HA。组成 PHA 的单体组分和比例差异使 PHA 的物理和化学性能多样化, 尤其体现为 PHA 通式中 R 基的差异 (图 1), 其可以为单个原子、饱和长链烷烃或功能性官能团, 如碳-碳双键、苯环、叠氮、环氧乙烷等^[18]。

根据单体单元的碳原子数不同, PHA 可分为: 短链 PHA (含单体的碳原子数为 3–5 个) 和中长链 PHA (单体的碳原子数为 6–14 个) 两大类^[19]。目前, 已有 4 类 PHA 实现了工业化生产 (图 2): 1) 聚 3-羟基丁酸酯 (PHB)。PHB 的发现和开发最早, 其结构规整度高、性质硬而脆, 力学性能和熔点与聚丙烯 (PP) 相近^[20]; 但加工窗口窄、断裂伸长率低、脆性大。因此, PHB 通常不能作为单一材料使用, 需借助改性来达到使用所需的性能^[6]。2) 聚

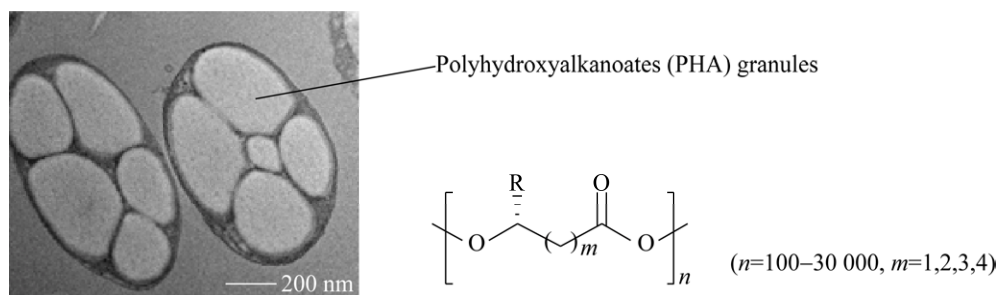


图 1 PHA 在细菌胞内的电镜图及结构通式
Fig. 1 TEM image and general structure of PHA in bacteria.

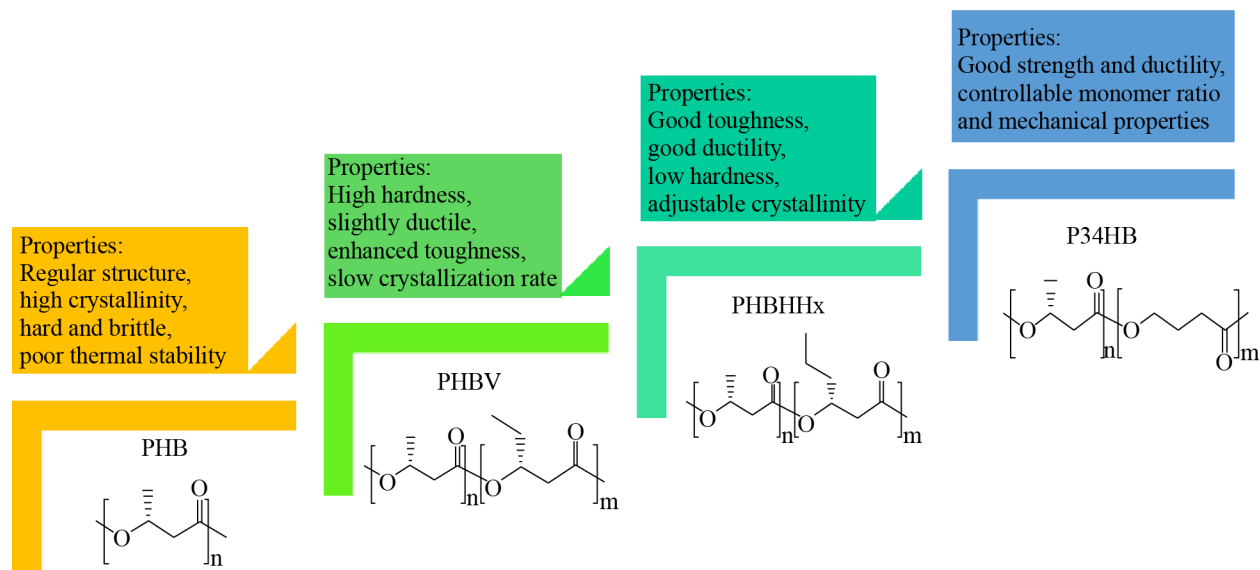


图 2 不同种类的 PHA 材料性能

Fig. 2 Properties of different PHA.

(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯) (PHBV)。PHBV 与 PHB 相比,其硬度仍较高;但随着 3HV 单体的引入,其延展性和韧性有一定的提高^[21]。但 PHBV 仍存在严重的后结晶现象,不利于加工成型,且脆性仍较大^[22]。3) 聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基己酸酯) (PHBHHx)。PHBHHx 属于短链和中长链共聚 PHA,与 PHB 相比,长链单体 3HHx 的引入,使材料硬度降低,延展性提高,机械性能显著改善^[23]。4) 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯) (P34HB)。P34HB 兼具较高的强度和延展性,已进入量产。随着 4HB 单体的引入, P34HB 的热稳定性显著提高,可加工性改善,材料性能可调(玻璃态与橡胶态之间)^[21]。但 P34HB 在加工过程中对剪切和温度敏感^[24]。因此, P34HB 也需通过改性来改善其性能,扩大应用领域。图 2 总结了这 4 类商业化 PHA 的结构、性质及部分应用。

除以上分类外,还可根据构成 PHA 的单体不同,将 PHA 分为均聚物、共聚物或多聚物^[19]。例如,常见的均聚物有聚 3-羟基丙酸酯 (P3HP)、PHB、聚 4-羟基丁酸 (P4HB) 等;而共聚物则更为多样化,包括 PHBV、PHBHHx、P34HB 等。

此外,当在发酵过程中,适时交替给予细菌不同的碳源,可得到结构相对可调的嵌段共聚物^[18]。已有报道成功获得了 PHB-*b*-P3HV^[25]和 P3HB-*b*-P4HB^[26]等。当有 ≥ 3 个 HA 单体构成 PHA 时,即为 PHA 多聚物。例如,聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸-co-3-羟基己酸) (P(3HB-co-4HB-co-3HHx))^[27]、聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸-co-3-羟基己酸) (PHBVHHx)^[28]和聚(3-羟基丁酸-co-4-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸-co-3-羟基己酸) (P(3HB-co-4HB-co-3HV-co-3HHx))^[29]等。

3 PHA 应用

PHA 具有生物来源、生物可降解、生物相容性以及可调控的物理化学性能,在医疗、包装以及能源等多个领域应用前景广阔(图 3)^[4,16,18]。虽然已有多种 PHA 被报道,但期待只应用某一种 PHA 材料来完全满足生活和生产需求是不现实的。此外,PHA 疏水性强、后结晶现象严重以及加工窗口窄等仍然是限制其大规模应用的瓶颈问题^[6]。因此,将 PHA 与其他生物基可降解高分子物理共混实现优势互补将是 PHA 研发应用的重要突破口。

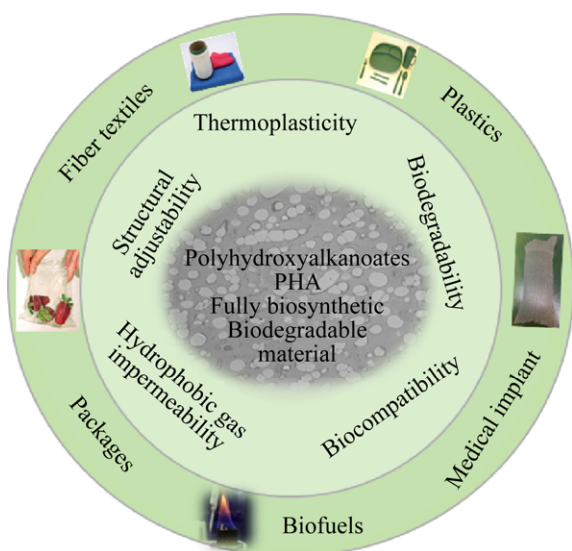


图3 PHA的应用领域

Fig. 3 Different applications of PHA.

3.1 医疗领域

PHA 在医疗领域的优势是其无需通过二次手术取出,例如 PHB 可完全降解成属于人体血液中正常成分的 3HB^[15],不会引起排斥或产生毒性。2007 年,以 P4HB 为原料的可吸收缝合线(TephaFLEX[®])获美国 FDA 批准上市,成为首个商品化的 PHA 医疗产品^[30]。目前,PHA 已被用于组织工程、植入材料、药物缓释、医疗保健等多个领域的研究^[31]。

3.2 包装领域

尽管引入长链 HA 单体改善了 PHA 的柔韧性,但是其单一的物理特性仍不能完全满足工业或生活用包装材料的多方面需求,必须进行化学和物理改性。例如在食品包装方面^[18],单一 PHA 无毒无害,而在加工过程中需添加助剂或者共混才能使材料性能满足使用要求,因而需要对添加剂或者共混材料进行严格控制与分析,确保达到食品包装要求。

3.3 一次性食品餐具领域

PHA 因可降解以及无毒等优点,非常适合于制作一次性餐具。已有报道^[16],PHA 材料被用作

杯、勺、叉等一次性餐具。最近,新闻报道^[32]新加坡 RWDC Industries Ltd. 推出了 Solon 品牌的 PHA 生物聚合物,第一个应用产品是 PHA 吸管,进一步说明 PHA 在一次性食品餐具领域的巨大潜力。

3.4 生物燃料领域

PHA 由碳、氢和氧等元素组成,其分解获得的单体经酯化得到的 HA 甲酯等可用作生物燃料。据报道^[33],PHB 和中长链 PHA 酯化得到的 3-羟基丁酸甲酯 (3HBME) 和中长链 3-羟基烷酸甲酯 (3HAME) 可用作新型的生物燃料。添加 10% 的 3HBME 或 3HAME 分别将乙醇的燃烧热提高到 30 和 35 kJ/g。这些结果表明从 PHA 材料衍生得到的 3HAME 可作为一种新型的生物燃料。

3.5 PHA 共混纤维领域

常规 PHA 成核密度低、晶体生长慢,纤维成型困难,通过共混改性制备 PHA 共混纤维是重要的研究方向。Zhu 等^[34-35]利用熔融纺丝法制得 PHA/二硫化钨 (WS₂) 共混纤维,研究表明 WS₂ 促进成核;诱导的晶核起到物理“交联点”作用,使分子链择优取向,PHA 晶体由 α 晶向 β 晶转变,从而显著提升共混纤维的拉伸强度和断裂伸长率。和晶等^[36]将 PHA 与 5wt% 二氧化钛进行共混纺丝,发现共混纤维不仅克服了纯 PHA 的黏连问题,纤维强度也得到提升。陈向玲等^[37]探讨聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)/PHA 共混物的可纺性,发现纺丝温度为 285 °C、PHA 含量为 1.5~2.5wt% 时可纺性良好,且最大拉伸倍数随 PHA 含量增加而提高。相恒学等^[38]为提高 PHA 纤维的韧性和热稳定性,在 PHA/聚己内酯 (PCL) 共混物中添加 PHA-*b*-PCL 嵌段共聚物,通过熔融纺丝制得拉伸强度与断裂伸长率大幅提高的共混纤维。史圣洁^[39]将超支化聚酰胺酯 (HBPEA) 与 PHA 共混,改善了 PHA 纤维的可纺性,解决了其黏连问题并提高了共混纤维的强度。

4 PLA/PHA 共混纤维

此外,最为常见的共混体系是 PLA/PHA。不同于薄膜、塑料和发泡材料领域的广泛研究,PLA/PHA 共混纤维的研究方兴未艾^[40-43]。初步研究^[40]表明,在高速熔融纺丝的较强拉伸流场作用下,PHA 快速变形、结晶成为高取向的纳米微纤结构,有效促进 PLA 结晶,并改善 PLA/PHA 共混纤维的耐热性和柔韧性(手感)。此外,PLA/PHA 共混纤维的光泽(外观)与真丝等高档纤维相媲美,具有天然抑菌、防螨等功能特性。下面就 PLA/PHA 共混纤维的前期研究作进一步介绍。

4.1 宏观性能

表 1 为 PLA/PHA 共混纤维的典型拉伸和热收缩性能。可见,与 PLA 纯纺纤维相比,共混纤维的拉伸强度下降,与文献报道 PLA/PHBV 皮芯纤维的结果相似^[43],可能与熔融纺丝过程中高分子部分降解和分子取向不足有关^[8,44-45]。可通过进一步牵伸处理,使共混纤维的拉伸强度提高至 3.0 cN/dtex 以上,从而满足纺织加工与应用需要^[40-43]。共混纤维的杨氏模量下降,使柔韧性(手感)显著提升^[46]。共混纤维的沸水收缩率随 PHA 含量增加而显著下降,表明 PHA 的存在有效提升了共混纤维的热稳定性,有利于改善后续染整、热定型、熨烫等。

表 1 PLA/PHA 共混纤维的拉伸性能和沸水收缩性能
Table 1 Tensile properties and boiling water shrinkage of PLA/PHA blend fibers

Code ductility	Tenacity (cN/dtex)	Young modulus (cN/dtex)	Elongation at break (%)	Boiling water shrinkage (%)
PLA +	1.7	42.1	92.0	76.8
B10 ++	1.6	42.3	78.7	83.6
B20 +++	1.4	35.0	70.8	54.0
B30 ++++	1.2	28.5	65.3	36.2
B40 ++++	1.0	26.4	57.3	5.2

The PLA/PHA blend fibers containing 10, 20, 30 and 40wt% PHA (take-up speed: 2 000 m/min) are coded by B10, B20, B30 and B40, respectively. The more + appears, the better the spinnability is.

4.2 微观结构

图 4 为 PLA/PHA 共混纤维的二维 X 射线散射图 (2D-WAXS)^[40]以及结晶度和取向度曲线。可见,共混纤维出现对应于 PLA 相的散射斑点(图 4C-E),PLA 相的结晶度随 PHA 含量由 0 增加到 30%而单调上升(图 4F);表明 PHA 相促进了 PLA 相结晶^[47-49]。此外,PHA 相的结晶度也逐渐上升,并且远高于 PLA 相。由图 4G 可见,PLA 相和 PHA 相的取向度均随 PHA 含量增加而单调上升,但 PHA 相的取向度低于 PLA 相,这也解释了共混纤维拉伸强度随 PHA 含量增加而较低的现象。

4.3 分散相形态

图 5 为 PLA/PHA 共混纤维经选择性溶解提取所得 PHA 分散相的微观形态^[40]。可见,当 PHA 含量较低(10%)时(图 5A),PHA 分散相的形态为宽约 180–300 nm 的不连续条带;随着 PHA 含量增加(20%–40%),PHA 分散相逐渐演变为沿共混纤维长轴取向的连续条带结构且宽度增大。

以上 PHA 分散相的微观形态演变,能够合理解释共混纤维的宏观性能。当 PHA 含量较低(10%)时,PHA 分散相已发生变形,但尚未形成网络结构,因而对共混纤维的性能影响不大。随着 PHA 分散相含量增加,逐渐形成纳米或亚微米尺度的“双连续网络”结构,对 PLA 相起到支撑作用,从而提高共混纤维的耐热性。由于 PHA 的玻璃化转变温度低于室温,共混纤维中 PHA 分散相的非晶区在室温下仍处于高弹态而不是玻璃态,因而使共混纤维的模量下降、手感变柔软。

5 结论与展望

PHA 存在脆性大、后结晶严重、热稳定性差等共性缺陷,与其他生物基可降解材料共混改性是重要与可行的研发方向。PLA/PHA 共混纤维具有显著改善的耐热性、柔软手感、特殊光泽和抑菌防螨等特性,在纺织、包装以及医疗卫生领域应用潜力巨大。

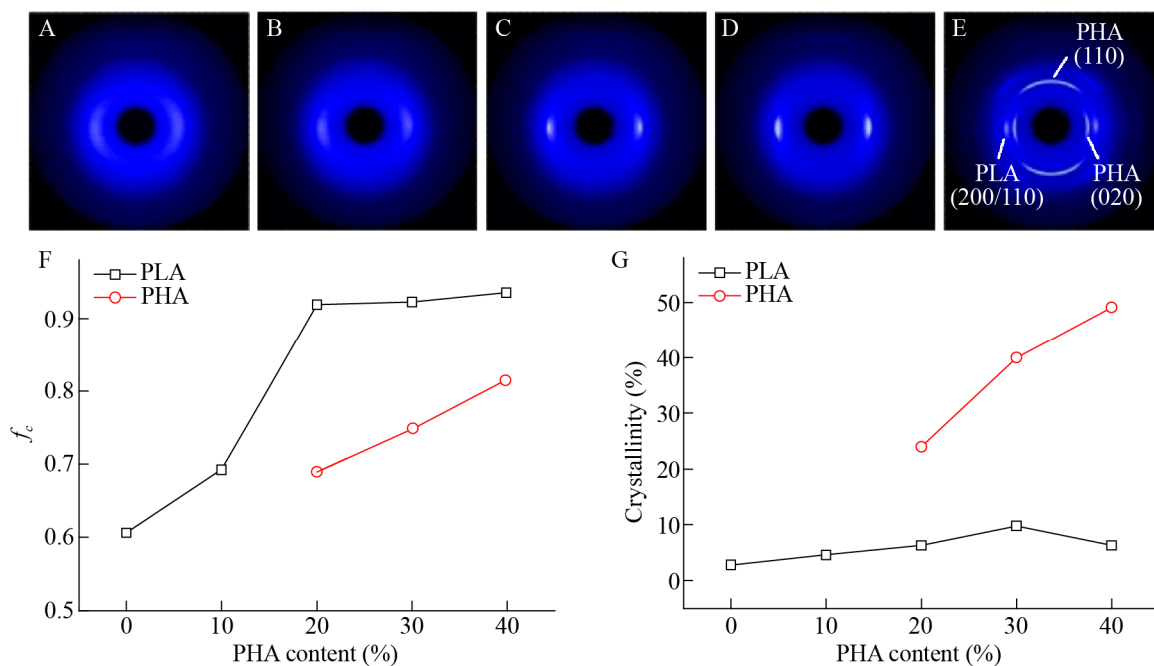


图4 PLA/PHA共混纤维: WAXS散射图 (A: PLA; B: B10; C: B20; D: B30; E: B40)^[40]; F: PLA和PHA的结晶度; G: PLA和PHA的取向度

Fig. 4 PLA/PHA blend fibers: WAXS scattering. (A) PLA. (B) B10. (C) B20. (D) B30. (E) B40^[40]. (F) Crystallinity of PLA and PHA. (G) Orientation of PLA and PHA.

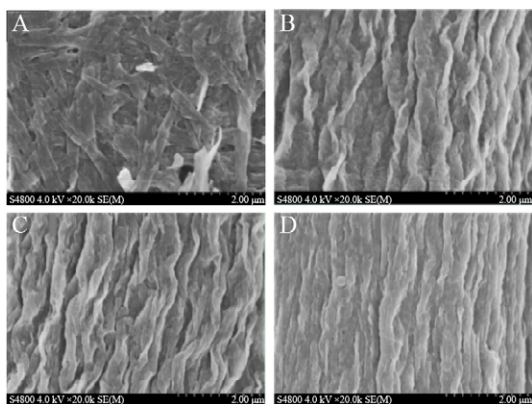


图5 PLA/PHA共混纤维内分散相的SEM图^[40] (A: B10; B: B20; C: B30; D: B40)

Fig. 5 SEM pictures of dispersed phase in PLA/PHA blend fibers^[40]: (A) B10. (B) B20. (C) B30. (D) B40.

PLA/PHA共混纤维也可应用于电子传感等领域^[50]。石墨烯、碳纳米管以及一些金属纳米颗粒的加入使得PLA/PHA共混体系具有很好的导电特性^[51-53],使其作为柔性传感材料成为可能^[54]。随着生物炼制技术的发展,PHA生产成本将不断

降低;而改性技术的优化也将进一步提升PHA性能,扩大其应用,从而作为新兴的生物基可降解材料促进人类社会的绿色可持续发展。

REFERENCES

- [1] Lee SY. Bacterial polyhydroxyalkanoates. *Biotechnol Bioeng*, 1996, 49(1): 1-14.
- [2] Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio-and materials industry. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(8): 2434-2446.
- [3] Zheng Y, Chen JC, Ma YM, et al. Engineering biosynthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) for diversity and cost reduction. *Metab Eng*, 2020, 58: 82-93.
- [4] Albuquerque PBS, Malafaia CB. Perspectives on the production, structural characteristics and potential applications of bioplastics derived from polyhydroxyalkanoates. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107: 615-625.
- [5] Kovalcik A, Obruca S, Fritz I, et al.

- Polyhydroxyalkanoates: their importance and future. *BioResources*, 2019, 14(2): 2468–2471.
- [6] Sudesh K, Abe H, Doi Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(10): 1503–1555.
- [7] Raza ZA, Riaz S, Banat IM. Polyhydroxyalkanoates: properties and chemical modification approaches for their functionalization. *Biotechnol Prog*, 2018, 34(1): 29–41.
- [8] Gerard T, Budtova T. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *Eur Polym J*, 2012, 48(6): 1110–1117.
- [9] Weng YX, Wang L, Zhang M, et al. Biodegradation behavior of P(3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments. *Polym Test*, 2013, 32(1): 60–70.
- [10] Huerta-Angeles G, Brandejsová M, Nigmatullin R, et al. Synthesis of graft copolymers based on hyaluronan and poly(3-hydroxyalkanoates). *Carbohydr Polym*, 2017, 171: 220–228.
- [11] Medvecký L, Giretova M, Stulajterova R. Properties and *in vitro* characterization of polyhydroxybutyrate-chitosan scaffolds prepared by modified precipitation method. *J Mater Sci Mater Med*, 2014, 25(3): 777–789.
- [12] Reddy CSK, Ghai R, Kalia VC. Polyhydroxyalkanoates: an overview. *Bioresource Technol*, 2003, 87(2): 137–146.
- [13] Zhang X, Lin Y, Chen GQ. Halophiles as chassis for bioproduction. *Adv Biosys*, 2018, 2(11): 1800088.
- [14] Wang X, Jiang XR, Wu FQ, et al. Microbial Poly-3-hydroxybutyrate (PHB) as a feed additive for fishes and piglets. *Biotechnol J*, 2019: 1900132.
- [15] Wu Q, Wang Y, Chen GQ. Medical application of microbial biopolyesters polyhydroxyalkanoates. *Artif Cells Blood Sub Biotechnol*, 2009, 37(1): 1–12.
- [16] Chen GQ. *Plastics completely synthesized by bacteria: polyhydroxyalkanoates*//Chen GQ, Ed. *Plastics from Bacteria*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010: 17–37.
- [17] Yin J, Che XM, Chen GQ. Progress on polyhydroxyalkanoates (PHA). *Chin J Biotech*, 2016, 32(6): 726–737 (in Chinese). 尹进, 车雪梅, 陈国强. 聚羟基脂肪酸酯的研究进展. *生物工程学报*, 2016, 32(6): 726–737.
- [18] Chen GQ, Wei DX. *Polyhydroxyalkanoate*. Beijing: Chemical Industry Press, 2014 (in Chinese). 陈国强, 魏岱旭. *微生物聚羟基脂肪酸酯*. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [19] Meng DC, Shen R, Yao H, et al. Engineering the diversity of polyesters. *Curr Opin Biotech*, 2014, 29: 24–33.
- [20] Bloembergen S, Holden DA, Hamer GK, et al. Studies of composition and crystallinity of bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate). *Macromolecules*, 1986, 19(11): 2865–2871.
- [21] Kunioka M, Tamaki A, Doi Y. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 1989, 22(2): 694–697.
- [22] Avella M, Martuscelli E, Raimo M. Review properties of blends and composites based on poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *J Mater Sci*, 2000, 35(3): 523–545.
- [23] Doi Y, Kitamura S, Abe H. Microbial synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate). *Macromolecules*, 1995, 28(14): 4822–4828.
- [24] Zhu ZY, Dakwa P, Tapadia P, et al. Rheological characterization of flow and crystallization behavior of microbial synthesized poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*, 2003, 36(13): 4891–4897.
- [25] Pederson EN, McChalicher CWJ, Srienc F. Bacterial synthesis of PHA block copolymers. *Biomacromolecules*, 2006, 7(6): 1904–1911.
- [26] Hu D, Chung AL, Wu LP, et al. Biosynthesis and characterization of polyhydroxyalkanoate block copolymer P3HB-*b*-P4HB. *Biomacromolecules*, 2011, 12(9): 3166–3173.
- [27] Zhao W, Chen GQ. Production and characterization of terpolyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) by recombinant *Aeromonas hydrophila* 4AK4 harboring genes *phaAB*. *Process Biochem*, 2007, 42(9): 1342–1347.
- [28] Xie WP, Chen GQ. Production and characterization

- of terpolyester poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) by recombinant *Aeromonas hydrophila* 4AK4 harboring genes *phaPCJ*. *Biochem Eng J*, 2008, 38(3): 384–389.
- [29] Volova TG, Vinogradova ON, Zhila NO, et al. Properties of a novel quaterpolymer P(3HB/4HB/3HV/3HHx). *Polymer*, 2016, 101: 67–74.
- [30] Martin DP, Williams SF. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial. *Biochem Eng J*, 2003, 16(2): 97–105.
- [31] Chen GQ, Zhang J. Microbial polyhydroxyalkanoates as medical implant biomaterials. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, 2018, 46(1): 1–18.
- [32] PHA 生物聚合物首次应用于新加坡的吸管 [EB/OL]. (2019-06-19) [2019-09-18]. <http://info.21cp.com/industry//foreignInfo/201906/1557548.htm>.
- [33] Zhang XJ, Luo RC, Wang Z, et al. Application of (*R*)-3-hydroxyalkanoate methyl esters derived from microbial polyhydroxyalkanoates as novel biofuels. *Biomacromolecules*, 2009, 10(4): 707–711.
- [34] Xiang HX, Zeng J, Chen ZY, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based polyhydroxyalkanoates. *Mat China*, 2019, 38(5): 450–456, 478 (in Chinese).
相恒学, 曾佳, 陈姿晔, 等. 聚羟基脂肪酸酯 (PHAs) 的结晶行为与力学性能调控. *中国材料进展*, 2019, 38(5): 450–456, 478.
- [35] Wang SC, Chen W, Xiang HX, et al. Modification and potential application of short-chain-length polyhydroxyalkanoate (SCL-PHA). *Polymers*, 2016, 8(8): 273.
- [36] He J, Chen YM, Yu H, et al. Study on spinnability of titania modified poly(β -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). *Synth Fiber China*, 2008, 37(1): 10–13 (in Chinese).
和晶, 陈彦模, 俞昊, 等. 二氧化钛改性 PHBV 共聚物的成纤性能研究. *合成纤维*, 2008, 37(1): 10–13.
- [37] Chen XL, Wang CS, Wang HP. Study on PET/PHA blend spinning process. *China Synth Fiber Indus*, 2011, 34(1): 49–51, 56 (in Chinese).
陈向玲, 王朝生, 王华平. PET/PHA 共混纺丝研究. *合成纤维工业*, 2011, 34(1): 49–51, 56.
- [38] Xiang HX, Wang SC, Wen XS, et al. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): modification and fiber formation. *Chin Polym Bull*, 2013, (10): 136–144 (in Chinese).
相恒学, 王世超, 闻晓霜, 等. 聚(3-羟基丁酸酯-co-3-羟基戊酸酯)改性及纤维成形. *高分子通报*, 2013, (10): 136–144.
- [39] Shi SJ. Study on blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/hyperbranched polyesteramidesand (HBPEA) and its fiber spinnability[D]. Shanghai: Dong-hua University, 2010 (in Chinese).
史圣洁. 聚羟基丁酸戊酸共聚酯 (PHBV)/超支化聚酰胺酯 (HBPEA) 共混体系基本性能研究及其纤维成形[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [40] Li LZ, Huang W, Wang BJ, et al. Properties and structure of polylactide/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PLA/PHBV) blend fibers. *Polymer*, 2015, 68: 183–194.
- [41] Chen P, Gu Q, Li J, et al. A biodegradable fiber containing PHBV and its preparation method: CN, 201110102009.X. 2012-05-20 (in Chinese).
陈鹏, 顾群, 黎俊, 等. 一种含 PHBV 的可降解纤维及其制备方法: 中国, 201110102009.X. 2012-05-20.
- [42] Chen P, Gu Q, Li J, et al. A bio-based chemical fiber Containing PHBV and its preparation method: CN, 201110102011.7. 2012-07-25 (in Chinese).
陈鹏, 顾群, 黎俊, 等. 一种含 PHBV 的生物基化学纤维及其制备方法: 中国, 201110102011.7. 2012-07-25.
- [43] Chen P, Gu Q, Li J, et al. A biodegradable fiber and its preparation method: CN, 201110232812.5. 2013-11-27 (in Chinese).
陈鹏, 顾群, 黎俊, 等. 一种生物基可降解纤维及其制备方法: 中国, 201110232812.5. 2013-11-27.
- [44] Hufenus R, Reifler FA, Maniura-Weber K, et al. Biodegradable bicomponent fibers from renewable sources: melt-spinning of poly(lactic acid) and poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297(1): 75–84.
- [45] Dong WF, Ma PM, Wang SF, et al. Effect of partial crosslinking on morphology and properties of the poly(β -hydroxybutyrate)/poly(D, L-lactic acid) blends. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98(9): 1549–1555.

- [46] Yu WD, Liu YQ. Softness evaluation of keratin fibers based on single-fiber bending test. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(1): 701–707.
- [47] Arrieta MP, López J, Hernández A, et al. Ternary PLA-PHB-limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *Eur Polym J*, 2014, 50: 255–270.
- [48] Furukawa T, Sato H, Murakami R, et al. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 2005, 38(15): 6445–6454.
- [49] Ma P, Spoelstra AB, Schmit P, et al. Toughening of poly(lactic acid) by poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) with high β -hydroxyvalerate content. *Eur Polym J*, 2013, 49(6): 1523–1531.
- [50] Sun JY, Shen JJ, Chen SK, et al. Nanofiller reinforced biodegradable PLA/PHA composites: Current status and future trends. *Polymers*, 2018, 10(5): 505.
- [51] Misra SK, Valappil SP, Roy I, et al. Polyhydroxyalkanoate (PHA)/inorganic phase composites for tissue engineering applications. *Biomacromolecules*, 2006, 7(8): 2249–2258.
- [52] Yao H, Wu L, Chen GQ. Synthesis and characterization of electroconductive PHA-graft-graphene nanocomposites. *Biomacromolecules*, 2018, 20(2): 645–652.
- [53] Vallejo-Giraldo C, Pugliese E, Larrañaga A, et al. Polyhydroxyalkanoate/carbon nanotube nanocomposites: flexible electrically conducting elastomers for neural applications. *Nanomedicine*, 2016, 11(19): 2547–2563.
- [54] Relinque JJ, De León AS, Hernández-Saz J, et al. Development of surface-coated polylactic acid/polyhydroxyalkanoate (PLA/PHA) nanocomposites. *Polymers*, 2019, 11(3): 400.

(本文责编 郝丽芳)