

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.002

# 生物降解材料聚 $\beta$ -羟基丁酸酯的研究进展

王会芬, 郝喜海, 李奎

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯具有良好的生物相容性和生物可降解性, 主要利用细胞发酵来进行生产, 其主要合成途径有遗传工程菌发酵生产、植物生产、活性污泥等工程生产法, 常用的提取方法有溶剂萃取法、化学试剂法、酶法等, 主要改性方法有共聚改性、与纳米材料改性以及与其他高分子材料共混改性等。筛选和构建高产菌株、优化提取工艺、深化改性研究是聚 $\beta$ -羟基丁酸酯今后的主要研究方向。

**关键词:** 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯; 生物降解; 菌株; 改性

中图分类号: O623.624

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)02-0005-05

## The Research Progress of Biodegradable Material Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate

Wang Huifen, Hao Xihai, Li Kui

(Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) has good biological compatibility and biodegradable properties, and is mainly produced by the cell fermentation. The main synthesis methods are genetic engineering bacteria fermentation production, plant production, activated sludge engineering production method, etc. Commonly used extraction methods include solvent extraction method, chemical reagent method, enzymatic, etc. The main modification methods are copolymerization modified, with nano materials modified as well as with other polymer blending modification and so on. The main research directions of Poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) in the future are screening and constructing high yield strains, optimizing the extraction technology and deepen the modification research.

**Key words:** poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB); biodegradable; bacterial strain; modified

随着以石油化工为基础的高分子材料的广泛应用, 废弃的化学合成塑料由于不能被微生物完全降解, 造成了严重的“白色污染”, 这已经成为世界性的难题。近年来, 人们积极寻求可以完全生物降解的材料, 以期以之取代传统的化工塑料。生物合成、可全生物降解的聚 $\beta$ -羟基丁酸酯 (poly- $\beta$ -hydroxybutyric acid, 简称 PHB) 正是这种具有较好发展前景的材料, 是较理想的塑料替代品, 它具有良好的生

物相容性和生物可降解性, 目前已成为包装材料领域的研究热点<sup>[1]</sup>。

## 1 PHB 的性质与发展概况

### 1.1 PHB 的性质和应用

PHB 是细菌体内的一种酯类累积物, 是碳源和能源的储备物, 在细胞内呈颗粒状存在。由于 PHB

收稿日期: 2012-10-30

作者简介: 王会芬 (1987-), 女, 河南焦作人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为功能型包装材料,

E-mail: whf751nwj@163.com

具有相对较低的溶解性和相对较大的摩尔质量,故可以在细菌胞内大量存储而不影响胞内外的渗透压。当增加碳氮比后,细菌体内的 PHB 含量就会相应增加;当细菌缺乏足够的营养供应而不能分裂和生长时也能积累 PHB。PHB 的结构呈 A<sub>2</sub> 螺旋状,其熔点为 180 ℃。

与传统的化学合成高分子物质相比,PHB 作为一种微生物合成塑料,不仅具有化学合成塑料的特性,而且还具有如下特点:密度大,光学活性好,透氧性低,抗紫外线辐射强,可生物降解,生物组织相容性好,压电性和抗凝血性好等,可应用于电子、光学、生物医学等高科技领域<sup>[2-4]</sup>。

PHB 是生物合成的可降解材料,从环境保护和碳循环方面来看,比其他降解材料具有环保优势;PHB 具有优异的阻隔性能,能有效地阻挡气体的侵入,因而在食品包装领域具有较好的发展前景;由于其生物组织具有亲和性并缺乏免疫反应,使其可以作为手术缝合线、外科棉绷带、骨折固定材料等<sup>[5]</sup>;另外,由于 PHB 具有分解性和水解性,经一定时间的水解,其聚酯链可被分散切断,所以还可用作农药和贵重药品的包埋剂。

PHB 具有高结晶性,这种特性导致聚合物具有压电性,可制成压力传感器、声学仪器和点火器等压电制品,还可用作换能元件及固定板、骨折固定材料和骨骼加固材料等<sup>[6]</sup>;PHB 对气体具有阻挡性,用作食品包装材料时,CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 只能缓慢地扩散,所以无需添加抗氧化剂;PHB 的每一个结构单元都有一个手性碳原子,可用作色谱分析分离光学异构体;另外,PHB 的水解产物 β- 羟基丁酸单元体可用于制备手性药物。

## 1.2 发展现状

随着对降解材料研究的逐渐深入,PHB 以其优异的性能而被研究者们广泛关注,其应用价值也在不断扩大。PHB 的发现要追溯到 20 世纪初期。1926 年,法国巴斯德研究所的 Lemoigne 首次从巨大芽孢杆菌 (*bacillus megaterium*) 细胞中发现并且分离提取了 PHB<sup>[7-9]</sup>。PHB 的提取在当时并没有引起人们足够的重视,20 世纪后期,随着人们环保意识的不断增强,PHB 才开始被深入研究。1984 年,英国帝国化学工业集团 (Imperial Chemical Industries, ICI) 采用真养产碱杆菌 (*alcaligenes eutrophus*) 的一个突变株,成功地运用单细胞蛋白的发胶装置,以糖和丙酸为主要碳源,首次生产出工业化产品聚 (3- 羟基丁酸酯-co-3- 羟基戊酸酯) (poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate), PHBV), 命名为 Biopol, 当时的价格

比较高。在随后的几年内,该公司不断改进工艺和扩大生产规模,其价格一降再降,在 1995 年时,该公司的生产规模已达年产 1 000 t 的规模。随后,美国、韩国、奥地利等国家在降低生产成本、形成规模化生产和二次开发应用等方面进行了广泛而深入地研究<sup>[10-13]</sup>。日本研制出的产品已达到细胞质量浓度为 206 g/L, PHB 质量浓度为 136 g/L 的发酵水平,最大的 PHB,其质量分数占细胞干重的 66%。1992 年,奥地利形成周产 1 000 kg PHB 均聚物的生产规模。目前,许多国家的企业都将研究焦点集中于形成规模、降低成本以及二次开发应用等方面。

在国内,PHB 的研究始于 20 世纪末,刚开始用甲醇作为原料生产菌株,并开始小量生产,直至 1992 年,其研究被列入“八五”规划项目,开始大量生产。1994 年,陈琦等<sup>[14]</sup>通过紫外光诱变 *alcaligenes eutrophus* H16 原始菌株,选育出能利用葡萄糖发酵生产 PHB 的优良菌株 65-7, 47-5 和 34-5, 发酵水平达 10 g/L, PHB 的质量分数达 77%。

目前,在 PHB 的生产方法中,最常用的是细菌发酵法,但产量较低,成本较高,难以实现大规模的工业生产。为了降低成本,研究者们致力于改变细菌遗传结构,研制出新型聚合物,产量得以提高,成本也明显降低。我国清华大学生物系陈国强教授采用基因工程菌生产 PHB, 产品已实现产业化生产,市场前景较好<sup>[15]</sup>。

植物中含有 PHB 合成所需第五乙酰 CoA, 而无 PHB 生物合成完整途径,若将微生物体内编码 PHB 合成相关酶的基因转入植物中,即可在该植株中合成 PHB。使用此方法虽然取得了一定成果,但是 PHB 表达量较低,而且对植物的生长有抑制作用,限制了该方法的应用。因此,目前还没有研究出能够大规模工业生产的 PHB 合成方法。

## 2 PHB 的生物合成菌株与提取

PHB 是一种细胞内储存物质的聚酯,必然会进行合成及分解的代谢循环。PHB 利用细胞发酵来进行生产,在控制 O<sub>2</sub>, N 等养料环境中,发酵期,某些细菌产生大量工程 PHB,再经破壁、分离、提取、提纯等后处理后,得到一定分子量的 PHB。另外,遗传工程菌发酵生产、植物生产、活性污泥等工程生产法也是 PHB 的合成途径,其中,遗传等基因工程是最具市场前景的合成方法。

### 2.1 积累和生产 PHB 的菌株

自 20 世纪初期法国巴斯德研究所在巨大芽孢杆菌 *bacillus megaterium* 细胞中发现 PHB 颗粒后,研究

者们已成功研究开发出许多能够生产 PHB 的菌株<sup>[16]</sup>,其中包括光能自养、化能自养和异养菌在内的 65 个属 300 多个种的微生物。这些微生物在一定条件下积累 PHB 的能力和速度差异较大,即使是同一菌株,发酵条件不同,其 PHB 的合成能力也相差较大。这些菌株的主要类型有:好氧和厌氧的化能有机异养细菌,主要代表有固氮菌属的 *azotobacter beljerlnckii*,生枝动胶菌 *zoogloea ramlgera*,肉毒杆菌 *clostridium botulinum*;化能无机营养细菌,代表菌有真养产碱菌属的 *alcaligenes eutrophus*;好氧和厌氧的光合细菌,主要有绿胶菌属的 *chllorogloea fitschii*,红螺菌属的 *rhodospirillum rubrum*,奥氏着色菌 *chromatin okenii*;古细菌 (archaeobacteria),如盐细菌中的 *haloferax mediterranean* 等。

## 2.2 PHB 的提取方法

PHB 在细菌胞内积累,需要将其提取出来。目前已有多种提取方法,常用的有溶剂萃取法、化学试剂法、酶法等<sup>[17]</sup>。

溶剂萃取法是最常见的提取方法,是将 PHB 溶解在特定的溶剂中,从细胞中将其分离萃取。该方法操作较为简单,而且没有副作用,得到的 PHB 分子量较大,但也有其缺点,即有机溶剂一般有毒,会造成大量浪费,且对环境的污染比较严重。化学试剂法利用次氯酸钠、十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS)、乙二胺四乙酸 (ethylene diamine tetraacetia acid, EDTA) 等氧化剂,以及表面活性剂或螯合剂的作用,破坏细胞,将非 PHB 的杂质去除,得到 PHB。该方法成本较低,对环境污染较小,但也有其缺点,如提取的 PHB 纯度较低,且对 PHB 有降解的副作用。酶法是利用酶消化细胞中的杂质成分,使杂质降解成小分子而被去除,从而获得较纯的 PHB。该方法虽然对环境无污染,但是操作较复杂,成本也较高,未得到广泛使用。

## 3 PHB 的改性技术

PHB 研究主要侧重于两个方面:培育能够实现大规模生产的优势菌株和通过物理、化学改性得到性能优异的 PHB 材料。由于 PHB 具有性脆、质硬、憎水、降解周期长、加工范围窄等缺点,制约了其在包装材料、医用高分子材料、农药与肥料的生物降解载体等领域的应用,故需添加合适的成核剂和增塑剂,或与合适的天然或合成高分子材料共混或复合,以提高其适用性。目前,PHB 的主要改性方法有共聚改性、与纳米材料改性以及与其他高分子材料共混改性。

### 3.1 PHB 共聚改性技术

PHB 共聚改性技术<sup>[18]</sup>通过在 PHB 分子链上接枝或嵌入其他分子链段,制得性能优于本身的共聚改性 PHB,从而扩大其应用范围。赵景联等<sup>[19]</sup>采用聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 和 PHB 共混物为载体,以肌苷为模型药物,利用  $W_1-O-W_2$  型复乳蒸发技术制备肌苷缓释微球。结果表明:PHB 与 PEG 的质量比为 7:3 时,制得的微球收率并微球在释放第 18 h 时,达最大释放量,并具有明显的缓释效果。

张雪勤等<sup>[20]</sup>利用原子转移自由基聚合 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 法对 PHB 作嵌段共聚改性。在合成时,使用两端溴化的 PHB 链段 (Br-PHB-Br) 作为大分子引发剂,以丙烯酸叔丁酯为单体,合成了新的三嵌段共聚物聚丙烯酸叔丁酯-聚 $\beta$ -羟基丁酸酯-聚丙烯酸叔丁酯 (PtBA-PHB-PtBA)。该两亲性三嵌段共聚物 PAA-PHB-PAA 具有较好的生物相容性及无细胞毒性。另外,其可以溶于水,在特殊的选择性溶剂中可以形成胶束结构,这使其在药物缓释领域具有较好的应用前景。

共聚改性通过设计合成一些含有 PHB 链段的嵌段和接枝分子,可开发出应用于不同领域的新材料,具有物理共混改性无法比拟的优势,近年来得到人们的广泛关注。但是其操作比较繁琐,合成条件较苛刻,难以实现大规模生产。

### 3.2 PHB 与纳米材料改性技术

随着纳米材料的不断发展,PHB 与纳米粒子改性成为研究热点。PHB 与纳米材料改性技术是通过添加含有大量表面羟基的纳米粉体,在 PHB 晶体形成晶核的过程中,促进 PHB 的结晶速度,提高其热稳定性能及力学性能。Xu Changling 等<sup>[21]</sup>研究了多层纳米碳管与 PHB 复合,示差扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 分析结果表明:纳米碳管的加入,使得材料的结晶速率加快,力学性能和热学性能都有所提高。张水生等<sup>[22]</sup>采用溶液复合法,成功制备了插层型 PHB 蒙脱土纳米复合材料,用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 研究了复合材料的结构,发现硅酸盐片层间距从 1.8 nm 升至 2.4 nm 左右,改性加快了 PHB 的结晶速度,提高了材料的力学性能,且降低了其熔融温度。

纳米材料改性 PHB,主要是改善其热学性能,提高其力学性能等,这方面的研究较多,为今后 PHB 的热加工生产提供了实践依据。

### 3.3 PHB 与其他高分子材料共混改性技术

目前,研究最多的就是 PHB 与其他高分子材料

共混改性。这种改性操作简单, 不仅使 PHB 的性能得以较大提升, 而且加入的其他高分子材料价格低廉, 降低了材料的成本, 提高了企业的经济效益。杜江华等<sup>[23]</sup>利用 DSC 研究了 PHB 与聚乳酸 (polylactide, PLLA) 共混物的冷结晶性、相容性和结晶度。研究发现: 随着 PLLA 含量的升高, 共混体系的结晶度降低; 加入聚氧化乙烯 (polyethylene oxide, PEO) 后, 显著提高了共混物的相容性, 降低了 PHB, PLLA 的冷结晶温度, 还增进了共混物组分结晶的完善。E. Corradini 等<sup>[24]</sup>研究了 PHB 与玉米淀粉共混改性; 刘桂阳<sup>[25]</sup>采用黄麻与 PHB 共热压复合, 制得综合性能较好的黄麻/PHB 复合材料。

在 PHB 与其他高分子材料的共混改性研究中, 因 PHB 为非相容体系, 分子链段间的相互作用较弱, 故其力学性能较差, 如何改善其力学性能将是未来 PHB 共混改性研究的重点。

## 4 研究展望

石油工业产品在人们生活中不可或缺, 但石油工业给人类及环境带来了极大的污染与破坏, 其中, 石油工业产品塑料制品对土壤的污染最为严重, 且由于过去对土壤污染的重视不够, 造成了难以弥补的后果。为了解决“白色污染”问题, 各国都在寻求可以替代石油基塑料的环保材料。PHB 是生物合成材料, 在来源上具有得天独厚的优势, 其发展潜力和应用前景较好。

PHB 具有较好的生物降解性、热塑性、阻隔性、生物组织相容性、压电性和抗凝血性等, 在包装、农业、食品、医药、光电学等领域具有较好的应用前景。但要实现 PHB 的大规模生产和应用还需要解决以下几个问题:

1) 筛选和构建 PHB 高产菌株, 重点研究基因工程、转基因植物等技术, 研究出能够大规模生产 PHB 的方法及工艺;

2) 目前还没有环保且高效的 PHB 提取纯化方法, 优化提取工艺将是今后的重点研究方向之一, 以提高 PHB 的提取效率, 同时降低其提取成本;

3) 针对 PHB 本身的缺点, 加快对 PHB 的改性研究, 采用物理或化学方法改善 PHB 的性能, 从而扩大其应用范围。

## 参考文献:

[1] 于慧敏, 沈忠耀. 可生物降解塑料聚  $\beta$ -羟基丁酸酯

(PHB) 的研究和发展[J]. 生物化工, 2001(8): 11-16.

Yu Huimin, Shen Zhongyao. The Research and Development Biodegradable Plastic Polyethylene Beta Hydroxy Butyric Acid Ester(PHB)[J]. Biological and Chemical, 2001(8): 11-16.

[2] 符秀科, 王建清. 可降解塑料包装材料的现状及发展[J]. 塑料包装, 2008, 18(4): 52-54.

Fu Xiuke, Wang Jianqing. The Present Situation and Development of Biodegradable Plastic Packaging Materials [J]. Plastic Packaging, 2008, 18(4): 52-54.

[3] 李铁骑, 齐 昆. 微生物聚酯: 生物世纪的高分子材料[J]. 大自然探索, 1994, 13(1): 35-41.

Li Tieqi, Qi Kun. Microbial Polyesters: The Polymer of the Future[J]. Exploration of Nature, 1994, 13(1): 35-41.

[4] Baptist J N. Process for Preparing Poly  $\beta$ -Hydroxybutyric Acid: US, 3044942[P]. 1999-04-10.

[5] 杨 宇, 徐爱玲, 张燕飞, 等. 生物合成材料聚  $\beta$ -羟基丁酸 PHB 的研究进展[J]. 生命科学研究, 2006, 10(6): 60-67.

Yang Yu, Xu Ailing, Zhang Yanfei, et al. Advances in PHB Synthesized by Microorganism[J]. Life Science Research, 2006, 10(6): 60-67.

[6] 许开天, 赵树杰. PHB 在生物医学中的应用研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 1995, 1(1): 85-91.

Xu Kaitian, Zhao Shujie. Biomedical Applications of Poly ( $\beta$ -Hydroxybutyrate)[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 1995, 1(1): 85-91.

[7] 赵 炜, 王佰义, 张晓华. 生物合成聚  $\beta$  羟基丁酸酯 (PHB) 的研究现状与应用前景[J]. 甘肃科技, 2006, 22(3): 129-130.

Zhao Wei, Wang Baiyi, Zhang Xiaohua. The Research Present Situation and Application Prospect of Biosynthesis Poly-  $\beta$ -Hydroxybutyrate[J]. Gansu Science and Technology, 2006, 22(3): 129-130.

[8] 钱永雨, 赵 敏, 潘俊波, 等. 新型可降解塑料聚  $\beta$ -羟基丁酸 (PHB) 的研究进展[J]. 黑龙江医药, 2010, 23(6): 895-898.

Qian Yongyu, Zhao Min, Pan Junbo, et al. Research Progress of a New Kind of Biodegradable Plastics Poly-  $\beta$ -Hydroxybutyrate(PHB)[J]. Heilongjiang Medicine Journal, 2010, 23(6): 895-898.

[9] 杨幼慧, 伍朝晖, 余海虎, 等. 球衣菌合成聚羟基烷酸 (PHA) 的发酵研究[J]. 微生物学通报, 2001, 28(4): 61-66.

Yang Youhui, Wu Chaohui, Yu Haihu, et al. Studies on Fermentation of Synthesizing Poly- $\beta$ - Hydroxyalkanoate (PHA) by Sphaerotilus SP.[J]. Microbiology, 2001, 28(4): 61-66.

- [10] Schubert P. Cloning of the *Alcaligenes Eutrophus* Genes for Synthesis of Poly- $\beta$ -Hydroxybutyric Acid (PHB) and Synthesis of PHB in *Escherichia Coil*[J]. Journal of Bacteriology, 1998(10): 5837-5847.
- [11] Takohiro S. Automatic Supplementation of Minerals in Fedibatch Culture to High Cell Mass Concentration[J]. Piot Technology and Bioengineering, 1985, 26: 192-201.
- [12] Takohiro S. Mass Production of Poly- $\beta$ -Hydroxybutyric and by Fed-Batch Culture with Controlled Carbon/Nitrogen Feeling[J]. Appl. Micro. Bill Biotechnol, 1986, 24: 370-374.
- [13] Takohiro S. Kinetics and Efed of Nitrogen Scarce Feeding on Production of Poly- $\beta$ -Hydroxybutyric Acid by Fedbatch Cultre[J]. Appl. Micro. Bill Biotechnol, 1986, 24: 366-369.
- [14] 陈琦, 易祖华, 黄和容. 利用葡萄糖发酵产聚 $\beta$ -羟基丁酸菌株的选育[J]. 微生物学通报, 1994, 21(6): 333-335.
- Chen Qi, Yi Zuhua, Huang Herong. Breeding of Glucose Utilizing Mutants for Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate Fermentations[J]. Microbiology, 1994, 21(6): 333-335.
- [15] 祁红兵, 曹国清. 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯(PHB)的研究及应用前景[J]. 信阳师范学院学报: 自然科学版, 2005, 18(1): 121-124.
- Qi Hongbing, Cao Guoqing. Progress of Poly- $\beta$ -Hgdroxybutyrie Acid[J]. Journal of Xinyang Teachers College: Natural Science Edition, 2005, 18(1): 121-124.
- [16] 文欣, 庄国强, 郑士民. 真养产碱菌利用高果糖浆积累聚 $\beta$ -羟基丁酸的研究[J]. 微生物学报, 1995, 35(2): 115-120.
- Wen Xin, Zhuang Guoqiang, Zheng Shimin. Studies on the Production of PHB from HFS by *Alcaligenes Eutrophus* H16[J]. Acta Microbiologica Sinica, 1995, 35(2): 115-120.
- [17] 吴涛. 聚 $\beta$ -羟基丁酸酯(PHB)的研究进展[J]. 科技风, 2010(6): 198.
- Wu Tao. The Research Progress on Biodegradable Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate[J]. Technology Trend, 2010(6): 198.
- [18] Takada M, Matsuoka H, Hamana H, et al. Biosynthesis of Poly- $\beta$ -Hydroxybutyrate by *Sphaerotilus Natans*[J]. Appl. Microbial. Biotech., 1995, 43(1): 31-34
- [19] 赵景联, 陈庆云, 王云海, 等. PHB-PEG共混物为载体药物缓释微球的研究[J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(7): 759-763.
- Zhao Jinglian, Chen Qingyun, Wang Yunhai, et al. Inosine Microsphere Using Compound of Poly Hydroxybutyrate and Poly Ethyleneglycol as Carrier to Retard Drug Reaction [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2001, 35(7): 759-763.
- [20] 张雪勤, 郑云, 杨琥, 等. 两亲性三嵌段共聚物 PAA-PHB-PAA 的合成及表征[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 784-786.
- Zhang Xueqin, Zheng Yun, Yang Hu, et al. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Triblock Copolymers PAA-PHB-PAA[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(4): 784-786.
- [21] Xu Changling, Qiu Zhaobin. Nonisothermal Melt Crystallization and Subsequent Melting Behavior of Biodegradablepoly(Hydroxybutyrate)/Mu-Ltiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009, 7: 2238-2246.
- [22] 张水生, 刘爱珍. 聚 $\beta$ -羟基丁酸 PHB/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J]. 德州学院学报: 自然科学版, 2005, 21(4): 23-25.
- Zhang Shuisheng, Liu Aizhen. Structure and Properties of Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate-Co- $\beta$ -Hydroxyvalerate) (PHB)/OMMT Nanocomposites[J]. Journal of Dezhou University: Natural Science Edition, 2005, 21(4): 23-25.
- [23] 杜江华, 杨青芳, 张楠楠. PHB/PLLA 共混体系和 PHB/PLLA/PEO 共混体系冷结晶性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 136-139, 143.
- Du Jianghua, Yang Qingfang, Zhang Nannan. The Cold Crystallization Study of Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate)/Poly(L-Lactide) Blends and Poly(Ethylene Oxide)/Poly( $\beta$ -Hydroxybutyrate)/Poly(L-Lactide) Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(5): 136-139, 143.
- [24] Corradini E, Marconcini J M, Agnelli J A M, et al. Thermoplastic Blends of Corn Gluten Meal/Starch (CGM/Starch) and Corn Gluten Meal/ Polyvinyl Alcohol and Corn Gluten Meal/ Poly ( Hydroxybuty Rate-Co-Hydroxyvalerate) (CGM/PHB-V)[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 959-965.
- [25] 刘桂阳. 黄麻/PHB 复合材料性能研究[J]. 产业用纺织品, 2010(11): 19-21.
- Liu Guiyang. Study on the Property of Jute/PHB Composite Material[J]. Industrial Fabrics, 2010(11): 19-21.

(责任编辑: 徐海燕)