

聚羟基脂肪酸酯功能化改性研究进展

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.2001

魏风军¹ 杨 雪¹
贾秋丽²

1. 河南科技大学
艺术与设计学院
河南 洛阳 471023
2. 河南科技大学
数学与统计学院
河南 洛阳 471023

摘 要: 聚羟基脂肪酸酯 (PHA) 作为一种生物合成的胞内聚酯, 因其出色的生物相容性、生物降解性和类似于合成塑料的物化特性而备受关注。然而, PHA 作为单一聚合物的综合性能仍有一定局限性。PHA 的结构多样性为其改性提供了可能, 通过对 PHA 进行物理、化学和生物改性方法提升其性能, 以满足更广泛的应用需求。在医药、农业和包装等领域, PHA 改性材料展现出良好的应用前景。综述了生物基可降解材料 PHA 的改性方法及其应用研究, 旨在为 PHA 的工业化应用提供新的思路 and 理论指导。

关键词: 聚羟基脂肪酸酯; 生物基可降解材料; 活性包装

中图分类号: TQ323.4; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)02-0001-09

引文格式: 魏风军, 杨 雪, 贾秋丽. 聚羟基脂肪酸酯功能化改性研究进展 [J]. 包装学报, 2025, 17(2): 1-9.

在全球日益严重的塑料污染和环境可持续发展的双重背景下, 生物基可降解材料的研究与发展显得尤为关键^[1]。其中, 聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoate, PHA) 是一种广泛存在于微生物胞内且高度聚合的高分子生物聚酯, 以其独特的生物可降解性、生物相容性和气体阻隔性等优异性能, 受到了众多学者和研究机构的广泛关注^[2, 3]。但在实际应用过程中, PHA 材料仍面临降低成本、性能优化及工业化生产等多重挑战, 在特定应用领域中往往难以直接满足需求。因此, 众多学者致力于对 PHA 进行性能改性研究并取得了显著进展, 提高 PHA 的性能, 降低其生产成本, 推动 PHA 的商业化应用^[4, 5]。本文综述了 PHA 功能化改性的最新研究进展, 并探讨其在不同领域的应用前景。深入分析 PHA 功能化改性的方法、改性后材料的性能变化以及在实际应用中的表现, 以期为 PHA 相关应用研究提供新的思路。

1 PHA 的基本性质与降解机理

1.1 PHA 的化学结构

PHA 的化学结构主要由重复单元构成, 每个单元包含一个或多个羟基脂肪酸酯, 这些单元通过酯键相连形成链状聚合物^[6]。PHA 的结构通式如图 1 所示, 其中 R 代表不同的烷基, R 的变化赋予了 PHA 多样化的结构和性质; m 表示羟基脂肪酸的碳链长度, 通常 $m=1$, 即 3-羟基脂肪酸酯; n 为聚合的单体数目, 决定了 PHA 的分子量大小和物理性质^[7]。

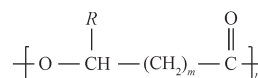


图 1 PHA 结构通式

Fig. 1 Structural formula of PHA

不同的单体组成赋予了 PHA 不同的性能。例如, 聚羟基丁酸酯 (polyhydroxybutyrate, PHB) 因其高熔点、高强度和大模量而被视为一种典型的脆

收稿日期: 2024-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51675162); 河南科技大学 2019 年度校级精品在线开放课程项目 (025)

作者简介: 魏风军, 男, 副教授, 主要从事高性能树脂摩擦材料、高分子纳米复合材料、可降解材料的制备及其性能研究,

E-mail: wfj@haust.edu.cn

性材料。然而,通过与 3-羟基戊酸(3-hydroxyvaleric acid, 3HV)等单体的共聚,可以得到具有更低熔点和更好热性能的聚羟基丁酸羟基戊酸酯(polyhydroxybutyrate hydroxyvalerate, PHBV),其在生物医学、包装材料等领域展现出广阔的应用前景。研究发现,随着 PHBV 中 3HV 含量的增加,PHBV 的熔点会逐渐降低(如表 1 所示)^[8]。

表 1 PHBV 中 3HV 含量对 PHBV 熔点的影响

Table 1 The effects of 3HV content in PHBV on the melting temperature of PHBV

3HV 摩尔分数 /%	$T_m/^\circ\text{C}$	3HV 摩尔分数 /%	$T_m/^\circ\text{C}$
0	164/173	58.4	75/86
9.0	153/169	73.9	85
15.0	151/161	88.6	92
21.0	159	100.0	118
28.8	100		

PHA 按聚合单体的碳链长度大体可分为两类,短链 PHA (short chain length PHA, Scl-PHA) 和中长链 PHA (medium chain length PHA, Mcl-PHA)。Scl-PHA 中单体的碳原子个数为 3~5,其性能与热塑性塑料类似,具有较高的强度和硬度,但韧性稍显不足。Mcl-PHA 中单体的碳原子个数为 6~14,其结晶度普遍较低,相比于 Scl-PHA, Mcl-PHA 的强度和模

量较低,但是韧性更为优异^[9-11]。PHA 的物理化学性能与其化学结构密切相关,聚合物的分子量大小、单体组成以及链段的排列方式等都会影响 PHA 的熔点、结晶度、机械强度等性能。因此,通过调控 PHA 的化学结构,可以实现对其性能的精准调控和优化,开发出更多具有特定性能和应用前景的 PHA 材料。

1.2 PHA 的物理性质

PHA 是一种由光学活性单体构成的线性可生物降解聚酯,其独特的物理性能,诸如疏水性、熔点、玻璃化转变温度和结晶度,均取决于其单体组成^[12]。表 2 为不同单体结构 PHA 的物理性能。通过对比可以发现,向 PHB 聚合物中引入共聚单体会导致其熔融温度和玻璃化转变温度降低,这种变化主要是由于共聚单体的添加影响了 PHB 晶体的成核与生长过程,使得形成的晶体结构相对不完善,进而降低了熔融温度^[13]。同时,共聚单体的引入还增加了 PHB 分子链的流动性,使得玻璃化转变温度也相应降低。这些变化不仅提高了 PHA 的热力学性能,还为其在相对较低的温度条件下进行加工提供了可能。综上,PHA 因其聚合单体和改性方法的多样性,赋予了其诸多卓越性能,如可调控的力学性能、优异的生物相容性和生物降解性,因此 PHA 在塑料、医药、农业等领域具有广泛的应用前景。

表 2 不同单体结构的 PHA 物理性能比较

Table 2 Comparison of the physical properties of PHAs with different monomer structures

聚合物	组成成分	熔融温度 / $^\circ\text{C}$	玻璃化转变温度 / $^\circ\text{C}$	弹性模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
P(3HB)		175	9	3.8	45	4
P(4HB)		53	-50	149	104	1000
P(3HB-co-3HV)	3HV (3%)	170		2.9	40	
	3HV (11%)	157	2	3.7	38	5
	3HV (20%)	114	-5	1.9	26	27
	3HV (28%)	102	-8	1.5	21	700
	3HV (34%)	97	-9	1.2	18	970
P(3HB-co-4HB)	4HB (64%)	50	-35	30	17	591
	4HB (90%)	50	-42	100	65	1080
P(3HB-co-3HV-co-4HB)	3HB (10%)、3HV (40%)、4HB (50%)	87.6	-13.7	0.5	9	4
	3HB (11%)、3HV (34%)、4HB (55%)	99.9	-15.9	0.6	10	3
	3HB (12%)、3HV (12%)、4HB (76%)	87.3	-21.1	0.1	4	9
	3HB (10%)、3HV (6%)、4HB (84%)	54.3	-47.1	0.1	9	300
	3HB (4%)、3HV (3%)、4HB (93%)	54.8	-51.6	0.1	14	430

注: 括号内为质量分数。

1.3 PHA 的生物降解过程与机制

PHA 的生物降解过程是由微生物主导的自然过程。在自然环境中, PHA 可以被多种微生物(如细菌、真菌等)降解, 这些微生物通过分泌特定的酶, 攻击 PHA 分子链上的酯键, 导致聚合物链的断裂和降解^[14]。PHA 的降解过程可以大致分为两个阶段: 首先是微生物通过吸附作用将 PHA 固定在细胞表面或内部, 然后分泌 PHA 降解酶进行催化降解(如图 2 所示)。降解 PHA 的微生物分泌的胞外解聚酶可将 PHA 聚合物分解为短链小分子, 最终转化为微生物生长所需的营养物质和能量。在微生物酶的催化作用下, PHA 的降解速率比单纯的水解降解要快得多^[15]。综上, PHA 的生物降解本质上是在微生物酶作用下发生的酶促水解反应, 该过程不仅受到 PHA 材料物理特性如结构、分子量和结晶性等因素的影响, 同时, 环境因素如环境类型、微生物种类、温度和 pH 值等也对其有显著的影响。

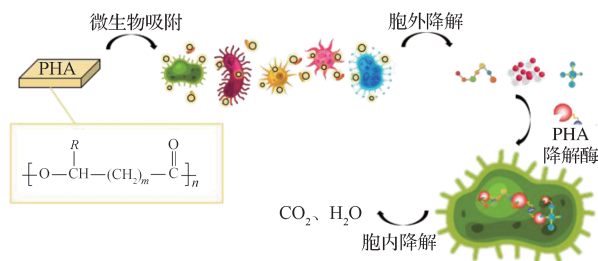


图 2 PHA 的生物降解过程

Fig. 2 Biodegradation process of PHA

相比其他可降解塑料, PHA 的生物降解具有以下优势: 降解过程完全天然自发, 无需进行堆肥处理, 且降解周期可控; 对环境的依赖性小, 可以在海洋、湖泊、湿地、农田甚至生物体内等各种天然的条件下降解; 降解产物对环境友好, 不会造成二次污染^[16]。

2 PHA 的功能化改性方法

PHA 因其结晶性、力学性能以及热稳定性等方面的局限性仍难以大规模替代传统的石油基高分子材料, 功能化改性被视为提升 PHA 材料性能并推动其实际应用的关键途径。PHA 的功能化改性方法主要是通过一系列的处理手段, 旨在改善或增强 PHA 的某些特定性能, 以满足不同应用领域的需求。根据改性原理可分为三大类: 物理改性、化学改性和生物改性(如图 3 所示)。物理改性主要依靠不同组分之间的物理作用(如吸附、络合或氢键等)改善材料的性能, 如通过添加无机或有机填充料(增塑剂、成核剂、无机填料、天然纤维类和生物基可降解材料等)来增强材料的某些性能; 化学改性通常通过接枝、嵌段、共聚等方式引入新的官能团或改变原有分子链的结构, 改变材料的分子量、结晶度等, 从而赋予材料新的性能; 生物改性通常利用生物催化剂(如酶)或微生物来实现材料的转化或性能提升, 具有环保、可持续等优点^[17]。



图 3 PHA 的功能化改性方法

Fig. 3 Functional modification method of PHA

2.1 物理改性方法

2.1.1 共混改性

在 PHA 的物理改性方法中, 将 PHA 与其他生

物降解材料或聚合物进行混合, 通过调整共混比例和共混工艺, 可以优化共混材料的力学性能、加工性能、降解速率等。如与纤维素共混有助于改善材

料的阻隔性、力学性能以及流变性；与木质素共混能够显著增强 PHA 的热稳定性和结晶度；与淀粉共混对 PHA 的拉伸强度、延伸率和热稳定性有显著改进^[18, 19]。聚乳酸（polylactic acid, PLA）的适量引入能够削弱 PHA 分子链间的相互作用，扩大分子链间距，减少链段纠缠，进而提升复合材料的物理力学性能，改善 PHA 和 PLA 本身脆性较大的缺点。此外，将石墨烯、碳纳米管以及金属纳米颗粒等纳米材料引入 PLA/PHA 共混体系，赋予了复合材料优异的导电性能，使其在电子传感领域具有潜在的应用价值^[20-22]。不同类型的 PHA 之间也可以进行共混，如 PHB 与聚羟基丁酸羟基己酸酯（polyhydroxybutyrate hydroxyhexanoate, PHBHHx）的共混提高了断裂伸长率，相较于纯 PHA，PHA 共混物通常还展现出更佳生物降解性^[23]。共混改性工艺简单，经济实用，但可能受到聚合物之间相容性的限制，导致改性效果不佳，常需要添加偶联剂提高聚合物之间的相容性。

2.1.2 填充改性

通过对纳米填料进行改性处理，使其在 PHA 基体中分散良好，以提供成核位点，进而起到促进 PHA 结晶的作用，此方法只需添加少量改性纳米填料便可显著提高 PHA 的力学和耐热等性能，具有广阔的应用前景。V. Sridhar 等^[24]采用溶液浇铸法制备了 P34HB/石墨烯纳米填充材料。研究发现，分散良好的石墨烯片起到了成核剂的作用，含有质量分数为 6% 的石墨烯样品表现出相当高的弹性模量，复合材料的力学性能得到了显著提高，同时改善了 PHA 的热降解性。Ö. Mualla 等^[25]选择以 PHBV 作为半结晶基质、羟基磷灰石（hydroxyapatite, HAP）作为颗粒填料的复合体系，探究不同比例 HAP 对 PHBV 力学和热性能的影响。研究发现，经硅烷偶联剂改性的 HAP 对 PHBV/HAP 的拉伸性能改善更为显著，且当改性 HAP 质量分数为 5% 时，复合材料的杨氏模量和拉伸强度分别提高了 15% 和 48%。未来的研究可从填料的形状、尺寸和分布对材料性能的影响进行深入，优化填料的填充工艺，进一步增强改性效果。

2.1.3 拉伸改性

拉伸处理通过改变材料的分子排列和结构，对 PHA 的结晶度与力学性能具有显著影响。在拉伸过程中，PHA 分子链受到外力作用而发生取向排列，使得原本无序的分子链逐渐变得有序，提高 PHA 的结晶度，改善其热稳定性和力学性能。Ten

E. 等^[26]利用外部电场提高纤维素纳米晶须（cellulose nanowhiskers, CNWs）的取向度，制备了 PHBV 矩阵中单向排列的 CNWs，以增强 PHBV 的力学性能。结果表明，PHBV 基体上均匀分布的 CNWs 可显著提高 PHBV/CNWs 复合材料的抗拉强度和杨氏模量。K. Komiyama 等^[27]通过生化需氧量、热失重和扫描电镜等测试发现，由于拉伸取向导致 PHBV 结晶度较高，5 倍拉伸纤维的降解速度比未拉伸纤维的慢；此外，在海水和淡水中的降解结果表明，降解速率取决于两种环境水类型中微生物的数量。

2.2 化学改性方法

2.2.1 共聚改性

PHA 的共聚改性是一种重要的改性方法，旨在通过引入不同的单体或聚合物链段来改变 PHA 的物理和化学性质，以满足特定应用的需求。Kai D. 等^[28]提出引入木质素作为 PHB 纳米纤维的机械增强剂，得到的 PHB/LPC+H 共聚物拉伸强度和断裂伸长率得到显著提升，同时兼具良好的生物降解性和生物相容性。B. Hazer 等^[29]将聚 3-羟基辛酸酯（poly3-hydroxyoctanoate, P3HO）与聚乙二醇改性的含胺端 PHB 反应，得到亲水又可降解的柔性嵌段共聚物，为调控其化学和物理性能提供了可能。此外，引入 4-羟基丁酸酯（4-hydroxybutyrate, 4HB）单体可以提高 PHA 的柔韧性和加工性能^[30]；引入 3-羟基己酸酯（hydroxyhexanoate, 3HHx）单体则可以降低 PHA 的熔点，提高其热稳定性^[31]。共聚改性相较于物理改性成本较高，工艺复杂，未来研究可进一步探索新型共聚单体和更高效的聚合方法，以推动 PHA 在更多领域的应用发展。

2.2.2 交联改性

PHA 的交联改性是将 PHA 分子链之间通过共价键、物理吸附或生物反应连接在一起，形成一个更加稳定和坚固的多维网络结构，这种网状结构有助于增强 PHA 的机械强度、抗拉伸性和耐磨性。具体来说，共价交联是一种重要的交联方式，PHA 分子之间通过形成共价键而连接在一起。这种连接通常是不可逆的，可以显著提高 PHA 的耐热性和耐化学腐蚀性。Bian Y. J. 等^[32]加入少量交联剂制备了一系列支化和交联的 P34HB 样品，研究样品的热学和流变学特性发现，支化样品的流变性能有所改善，同时交联可以显著提高结晶成核速率，进一步扩展了其发泡和吹膜等加工方法。杨华等^[33]探索了经钛酸酯偶联

剂表面接枝改性纳米氧化锌与 P34HB 之间的交联反应, 改性纳米氧化锌可作为成核剂有效减小复合材料的球晶尺寸, 使其断面形貌呈现典型韧性断裂特征, 显著提升了 P34HB 的韧性和刚性。

2.2.3 接枝改性

通过将改性单体以支链的形式引入 PHA 聚合物表面, 可实现 PHA 的接枝改性。引入不同的官能团或链段, 可赋予 PHA 新的性能, 如引入活性物质可以提高 PHA 的抗菌性。H. E. Salama 等^[34]通过 PHB 的羧基与壳聚糖双胍盐酸盐的氨基缩合反应制备接枝共聚物, PHB 的引入增强了壳聚糖双胍盐酸盐的热稳定性, 同时接枝共聚物对肺炎链球菌、枯草芽孢杆菌、大肠杆菌和烟曲霉菌、白地霉菌等指示菌均展示出良好的抗菌活性, 在生物可降解材料和生物医用材料方面具有广泛的应用前景。引入功能性链段则可以赋予 PHA 特殊的电学、磁学或光学性能。Wu C. S. 等^[35]采用马来酸酐 (maleic anhydride, MA) 接枝聚羟基链烷酸酯和化学改性的多壁碳纳米纤维管 (multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) 来改善 MWCNTs 在 PHA 基质中的相容性和分散性, 得到含有 MWCNTs 的 PHA 复合材料具有较好的抗菌活性和抗静电性能。与马来酸酐单体的接枝反应是 PHA 最常用的接枝改性方法。今后, PHA 的接枝改性研究应更加注重反应条件的优化以及新型接枝单体的探索。

2.3 生物改性方法

2.3.1 酶法改性

PHA 的酶改性法是一种利用酶催化反应对 PHA 进行结构修饰和功能改进的方法。在 PHA 的酶改性过程中, 首先需要选择合适的酶催化剂。这些酶催化剂能够识别 PHA 中的特定结构, 并在特定的反应条件下催化其发生结构变化。例如, 某些脂肪酶则可以催化 PHA 的酯交换反应, 引入不同的脂肪酸链, 从而调控其物理性质和生物相容性^[36]。S. K. Bhatia 等^[37]利用改造的大肠杆菌 YJ101 生产了 PHBV, 然后利用南极假丝酵母脂肪酶 B 介导的酯化反应将其与抗坏血酸功能化。研究发现, 与 PHBV 相比, PHBV-抗坏血酸共聚物具有较低的结晶度、较高的热降解温度和较高的亲水性。

酶改性法相较于传统的化学改性方法具有更高的特异性和温和性, 能够更精确地调控 PHA 的性质和应用性能。酶改性法的反应条件通常比较温和, 一

般在常温常压下进行, 且不需要使用有毒有害的溶剂和催化剂, 这使得酶改性法成为一种环保、可持续的 PHA 改性方法^[38]。

2.3.2 微生物发酵改性

PHA 的微生物发酵改性的核心在于选择和培育特定的微生物菌株, 通过调控发酵条件, 使微生物能够合成具有特定结构和功能的 PHA^[39]。在 PHA 的微生物发酵改性过程中, 首先需要筛选或构建出能够高效合成 PHA 的微生物菌株, 通过基因工程或代谢工程等手段, 可以对这些菌株进行进一步的优化, 以提高 PHA 的产量和改性效果^[40]。或者通过调控温度、pH 值、营养物质等条件, 影响微生物的生长和代谢, 从而实现对 PHA 合成和改性的调控^[41]。例如, 调整培养基的组成可以影响 PHA 的分子量和组成, 从而改变其物理和化学性质。李东娜等^[42]研究 pH 值对 PHA 生物除磷的影响发现, 在中性或碱性条件下, 系统脱磷除氮的效率得到显著提升, 且更有利于 PHA 的积累。微生物发酵改性的 PHA 具有更加可控的物化性质, 使得改性 PHA 在生物材料、包装材料、农业和化妆品等领域具有广泛的应用前景。然而, PHA 的微生物发酵改性也面临一些挑战, 如发酵过程的控制、微生物菌株的稳定性和生产效率的提高等, 随着生物技术的不断发展和创新, PHA 的微生物发酵改性将在更多领域得到应用和推广。

3 PHA 改性方法的应用

3.1 PHA 改性材料在医药领域的应用

生物相容性和生物降解性的优化改性使 PHA 共聚物在医药领域的应用广泛, 涵盖了药物缓释、医用植入材料、止血材料和神经损伤修复等多个方面^[43]。3-羟基丁酸和 4-羟基丁酸这两种单体在皮肤修复中表现出色, 不仅能有效治疗炎症, 还能增强皮肤的血管生成能力, 从而加速伤口愈合^[44]。此外, PHA 作为药物传递基质, 其精准靶向特定细胞类型的能力被充分证实。基于 PHA 的 3D 纳米纤维基质在细胞实验中显示出良好的附着性, 并且在小鼠模型中未产生任何不良影响, 为临床应用提供了有力支持^[45]。同时, 卓越的生物相容性也使 PHA 成为组织工程领域的理想材料。L. R. Lizarraga-Valderrama 等^[46]聚焦于 PHO/PHB 混纺薄膜, 为神经元细胞的增殖和发育提供了卓越的环境。J. Avossa 等^[47]则制备了 PHB/聚己内酯/纳米 TiO₂ 的共混复合材料, 增强了材料的抗

菌活性,为其在伤口敷料领域的应用开辟了新途径。

综上,PHA 改性材料相容性好且易于制备,在医药应用中具有巨大的潜力,但其从低成本的扩大生产到应用于医用市场还有很长的路要走。

3.2 PHA 改性材料在农业领域的应用

PHA 的降解与微生物的种类和数量以及温度、湿度、氧含量、pH 值、降解持续时间、紫外辐射等环境因素有关,而 PHA 的降解速率与降解周期与其在农业领域的应用息息相关^[48]。PHA 材料因其生物可降解性,可以在农田使用后迅速降解,这使得 PHA 成为传统农膜的理想替代品,从而避免了对土壤和水源造成长期的污染。通过引入特定的酶或微生物,可以加速 PHA 改性材料的降解速率,使其更符合农业生产的需要^[49, 50]。此外,利用作物秸秆、果皮等农业废弃物合成 PHA 改性材料,不仅解决了废弃物综合利用的问题,还促进了生态友好型生物材料的发展。木质纤维素原料中的纤维素和半纤维素水解为单体糖后都是优良的碳源,可作为 PHA 生产的碳源^[51, 52]。PHA 改性材料还可以用于制造生物肥料包裹材料,提高肥料的利用率,减少肥料的流失,并降低对农业生态系统的负面影响。

随着对 PHA 改性材料研究的不断深入和技术的不断进步,在农业领域应聚焦对 PHA 改性材料的环境影响评估和安全性评价,确保其在实际应用中的安全性和可靠性,为农业的可持续发展做出更大的贡献。

3.3 PHA 改性材料在包装领域的应用

PHA 改性材料在包装领域具有广泛的应用前景,这主要得益于其独特的生物可降解性、环境友好性以及类似于传统塑料的物化特性。PHA 材料还具有出色的氧气阻隔性能,用作食品包装时其能够与高密度聚乙烯等传统塑料相媲美^[53]。尽管在水蒸气阻隔性能方面,PHA 相较于其他疏水材料(如聚乙烯和聚丙烯)稍逊一筹,但它仍展现出优越的抗水蒸气传输能力,在含水量较高的食品保鲜包装(如水果、蔬菜和沙拉等)具有一定的应用潜力^[54]。S. Muiznice-Brasava 等^[55]发现增塑 PHB 在酸奶油包装中表现出色,与传统的乳制品包装材料相比适用性更高,且增塑 PHB 在质量上与传统材料相比变化不大,进一步增强了其在乳制品包装领域的竞争力。Zheng H. 等^[56]制备了含牛至缓释精油的 PLA/PHA 活性包装,用于提高河豚鱼片的新鲜度,牛至精油从 PHA 基质中缓

慢释放可有效延长海鲜类食品的货架期。

PHA 改性材料在包装领域具有广阔的发展前景,但仍需技术创新支持和产业链的协同发展,才能为 PHA 在包装领域的大规模应用提供有力支持。

4 结语

近年来,生物基可降解材料 PHA 的功能化改性技术创新取得了显著进展,通过对 PHA 进行化学改性、物理改性和生物改性等多种方法,成功实现了其性能的优化和拓展,如力学强度、耐热性、生物相容性等关键指标的显著提升。改性后的 PHA 材料在医药、农业、包装等多个领域展现出了广泛的应用前景。尽管 PHA 的改性研究取得了积极进展,但仍面临一些挑战和限制。首先,生产成本仍然是制约其大规模产业化和商业化的关键因素。其次,对于 PHA 改性材料在特定领域的应用研究仍需深入,以进一步拓展其应用范围。未来,需要通过技术创新和工艺优化等手段,降低生产成本,提高生产效率,同时提升 PHA 的生物相容性和安全性,PHA 在生物降解包装、智能包装、农业地膜、药物缓释等领域的应用也将更加广泛。在节能、环保与双碳目标的大背景下,PHA 改性材料有望发挥更加重要的作用,为实现可持续发展作出更大贡献。

参考文献:

- [1] 杨志海,谢众,任鑫祺,等.生物可降解 PHB 材料的研究[J].中国塑料,2023,37(4):95-103.
- [2] 杨雪,魏风军.基于 CiteSpace 的聚羟基烷酸酯研究科研合作网络可视化分析[J].包装学报,2024,16(2):31-38.
- [3] ALVES A A, SIQUEIRA E C, BARROS M P S, et al. Polyhydroxyalkanoates: A Review of Microbial Production and Technology Application[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2023, 20(3): 3409-3420.
- [4] 王琪,周卫强,杨小凡,等.聚羟基脂肪酸酯改性材料研究应用进展[J].当代化工,2020,49(12):2795-2799.
- [5] 戴宏民,戴佩华,戴佩燕.生物降解塑料在国内外的研究进展及发展趋势[J].包装学报,2023,15(5):61-68.
- [6] 林潇.混菌合成 PHA 在污泥好氧堆肥条件下降解行为研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.

- [7] 齐高鹏. 聚羟基脂肪酸酯基复合材料的制备及其阻燃性能研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2023.
- [8] LIU Q S, ZHANG H X, DENG B Y, et al. Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Structure, Property, and Fiber[J]. International Journal of Polymer Science, 2014, 2014: 374368.
- [9] FERNÁNDEZ-RONCO M P, GRADZIK B, GOONEIE A, et al. Tuning Poly(3-hydroxybutyrate) (P3HB) Properties by Tailored Segmented Biocopolymers[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 11060–11068.
- [10] 吴奇宗, 姚庆达, 许春树, 等. 可生物降解聚合物及其复合材料研究进展 [J]. 皮革与化工, 2022, 39(5): 31–39.
- [11] WANG Q, XU Y S, XU P W, et al. Crystallization of Microbial Polyhydroxyalkanoates: A Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 209: 330–343.
- [12] SANTOS-BENEIT F, CHEN L M, BORDEL S, et al. Screening Enzymes That Can Depolymerize Commercial Biodegradable Polymers: Heterologous Expression of *Fusarium solani* Cutinase in *Escherichia coli*[J]. Microorganisms, 2023, 11(2): 328.
- [13] KARPOVA S G, OL' KHOV A A, TYUBAEVA P M, et al. Composite Ultrathin Fibers of Poly-3-Hydroxybutyrate and a Zinc Porphyrin: Structure and Properties[J]. Russian Journal of Physical Chemistry B, 2019, 13(2): 313–327.
- [14] ANJUM A, ZUBER M, ZIA K M, et al. Microbial Production of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) and Its Copolymers: A Review of Recent Advancements[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89: 161–174.
- [15] 金林宇, 何思远, 李 丹, 等. 可降解材料现状及其在海洋领域的研究进展 [J]. 包装工程, 2020, 41(19): 108–115.
- [16] 王格侠, 黄 丹, 张 维, 等. 典型生物降解聚酯在海水中的降解性能 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(5): 492–499.
- [17] MÁRMOL G, GAUSS C, FANGUEIRO R. Potential of Cellulose Microfibers for PHA and PLA Biopolymers Reinforcement[J]. Molecules, 2020, 25(20): 4653.
- [18] LU H Q, SATO H, KAZARIAN S G. Visualization of Inter- and Intramolecular Interactions in Poly(3-Hydroxybutyrate)/Poly(L-Lactic Acid) (PHB/PLLA) Blends During Isothermal Melt Crystallization Using Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Spectroscopic Imaging[J]. Applied Spectroscopy, 2021, 75(8): 980–987.
- [19] 黄品歌, 张 艳, 孟 毅, 等. 生物质基天然纤维包装材料的研究现状及发展趋势 [J]. 包装学报, 2022, 14(5): 66–74.
- [20] REBOCHO A T, PEREIRA J R, NEVES L A, et al. Preparation and Characterization of Films Based on a Natural P(3HB)/Mcl-PHA Blend Obtained Through the co-Culture of *Cupriavidus necator* and *Pseudomonas citronellolis* in Apple Pulp Waste[J]. Bioengineering, 2020, 7(2): 34.
- [21] NASER A Z, DEIAB I, DEFERSHA F, et al. Expanding Poly(Lactic Acid) (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) Applications: A Review on Modifications and Effects[J]. Polymers, 2021, 13(23): 4271.
- [22] BRIASSOULIS D, ATHANASOULIA I G, TSEOTAS P. PHB/PLA Plasticized by Olive Oil and Carvacrol Solvent-Cast Films with Optimised Ductility and Physical Ageing Stability[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 200: 109958.
- [23] KIRIRATNIKOM J, ROBERT C, GUÉRINEAU V, et al. Stereoselective Ring-Opening (co)Polymerization of β -Butyrolactone and ϵ -Decalactone Using an Yttrium Bis(Phenolate) Catalytic System[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 301.
- [24] SRIDHAR V, LEE I, CHUN H H, et al. Graphene Reinforced Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate) Nano-Composites[J]. Express Polymer Letters, 2013, 7(4): 320–328.
- [25] MUALLA Ö, BERNA İ. Fabrication of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Biocomposites with Reinforcement by Hydroxyapatite Using Extrusion Processing[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 65: 19–26.
- [26] TEN E, JIANG L, WOLCOTT M P. Preparation and Properties of Aligned Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhiskers Composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 206–213.
- [27] KOMIYAMA K, OMURA T, IWATA T. Effect of Morphology and Molecular Orientation on Environmental Water Biodegradability of Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate-co-(R)-3-Hydroxyvalerate][J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 193: 109719.
- [28] KAI D, CHONG H M, CHOW L P, et al. Strong and Biocompatible Lignin /Poly (3-Hydroxybutyrate) Composite Nanofibers[J]. Composites Science and Technology, 2018, 158: 26–33.

- [29] HAZER B, AKYOL E, ŞANAL T, et al. Synthesis of Novel Biodegradable Elastomers Based on Poly[3-Hydroxy Butyrate] and Poly[3-Hydroxy Octanoate] via Transamidation Reaction[J]. *Polymer Bulletin*, 2019, 76(2): 919–932.
- [30] 陈晨, 潘宇飞, 于绍凤, 等. 生物可降解高分子材料增韧共混改性研究进展[J]. *包装工程*, 2024, 45(9): 105–112.
- [31] SHISHATSKAYA E I, NIKOLAEVA E D, VINOGRADOVA O N, et al. Experimental Wound Dressings of Degradable PHA for Skin Defect Repair[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2016, 27(11): 165.
- [32] BIAN Y J, HAN L J, HAN C Y, et al. Intriguing Crystallization Behavior and Rheological Properties of Radical-Based Crosslinked Biodegradable Poly(3-Hydroxybutyrate-co-4-Hydroxybutyrate)[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(13): 2702–2714.
- [33] 杨华, 夏润蒲, 卢秀萍, 等. 纳米氧化锌的改性及其对生物高分子 P(3HB-co-4HB) 的增韧增强作用[J]. *功能材料*, 2015, 46(2): 2095–2099, 2104.
- [34] SALAMA H E, SAAD G R, SABAA M W. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Biguanidinylated Chitosan-g-Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate][J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101: 438–447.
- [35] WU C S, LIAO H T. Interface Design of Environmentally Friendly Carbon Nanotube-Filled Polyester Composites: Fabrication, Characterisation, Functionality and Application[J]. *Express Polymer Letters*, 2017, 11(3): 187–198.
- [36] ZHANG J Y, SHISHATSKAYA E I, VOLOVA T G, et al. Polyhydroxyalkanoates (PHA) for Therapeutic Applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2018, 86: 144–150.
- [37] BHATIA S K, WADHWA P, HONG J W, et al. Lipase Mediated Functionalization of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) with Ascorbic Acid into an Antioxidant Active Biomaterial[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 117–123.
- [38] KELWICK R J R, WEBB A J, WANG Y Z, et al. AL-PHA Beads: Bioplastic-Based Protease Biosensors for Global Health Applications[J]. *Materials Today*, 2021, 47: 25–37.
- [39] OTHMAN N A F, SELAMBAKKANNU S, SEKO N. Biodegradable Dual-Layer Polyhydroxyalkanoate (PHA)/Polycaprolactone (PCL) Mulch Film for Agriculture: Preparation and Characterization[J]. *Energy Nexus*, 2022, 8: 100137.
- [40] NIELSEN C, RAHMAN A, REHMAN A U, et al. Food Waste Conversion to Microbial Polyhydroxyalkanoates[J]. *Microbial Biotechnology*, 2017, 10(6): 1338–1352.
- [41] KEE S H, GANESON K, RASHID N F M, et al. A Review on Biorefining of Palm Oil and Sugar Cane Agro-Industrial Residues by Bacteria into Commercially Viable Bioplastics and Biosurfactants[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124039.
- [42] 李冬娜, 马晓军. 污泥厌氧发酵产酸机理及应用研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(2): 51–60.
- [43] 陈国强, 刘心怡, 刘絮. 聚羟基脂肪酸酯在组织工程中的应用[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2023, 51(11): 1657–1662.
- [44] MURUGAN P, ONG S Y, HASHIM R, et al. Development and Evaluation of Controlled Release Fertilizer Using P(3HB-co-3HHx) on Oil Palm Plants (Nursery Stage) and Soil Microbes[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2020, 28: 101710.
- [45] MUTHURAJ R, VALERIO O, MEKONNEN T H. Recent Developments in Short- and Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates: Production, Properties, and Applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 422–440.
- [46] LIZARRAGA-VALDERRAMA L R, NIGMATULLIN R, LADINO B, et al. Modulation of Neuronal Cell Affinity of Composite Scaffolds Based on Polyhydroxyalkanoates and Bioactive Glasses[J]. *Biomedical Materials*, 2020, 15(4): 045024.
- [47] AVOSSA J, POTA G, VITIELLO G, et al. Multifunctional Mats by Antimicrobial Nanoparticles Decoration for Bioinspired Smart Wound Dressing Solutions[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2021, 123: 111954.
- [48] KESKIN G, KIZIL G, BECHELANY M, et al. Potential of Polyhydroxyalkanoate(PHA) Polymers Family as Substitutes of Petroleum Based Polymers for Packaging Applications and Solutions Brought by Their Composites to Form Barrier Materials[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2017, 89(12): 1841–1848.
- [49] 石娅敏. 低含量聚羟基脂肪酸酯对聚乳酸纤维结构与性能的影响研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
- [50] 李雯雯, 王岩, 王盛男, 等. 生物可降解地膜材料的研究综述[J]. *现代农业研究*, 2023, 29(7): 115–118.
- [51] 张宗豪, 何宏韬, 张旭, 等. 塑料的降解与可降解塑料: 聚羟基脂肪酸酯的合成[J]. *生物工程学报*,

- 2023, 39(5): 2053–2069.
- [52] 于彦存, 韩常玉. 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)改性及应用研究进展[J]. 塑料包装, 2017, 27(3): 13–23, 41.
- [53] FABRA M J, LÓPEZ-RUBIO A, AMBROSIO-MARTÍN J, et al. Improving the Barrier Properties of Thermoplastic Corn Starch-Based Films Containing Bacterial Cellulose Nanowhiskers by Means of PHA Electrospun Coatings of Interest in Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 61: 261–268.
- [54] 王海松, 赵亚丽, 杜健, 等. 生物质基可降解果蔬保鲜包装材料的制备及应用[J]. 包装学报, 2023, 15(1): 1–11.
- [55] MUIZNIECE-BRASAVA S, DUKALSKA L. Impact of Biodegradable PHB Packaging Composite Materials on Dairy Product Quality[J]. Proceedings of the Latvia University of Agriculture, 2006, 16(311): 79–87.
- [56] ZHENG H, TANG H B, YANG C X, et al. Evaluation of the Slow-Release Polylactic Acid/Polyhydroxyalkanoates Active Film Containing Oregano Essential Oil on the Quality and Flavor of Chilled Pufferfish (*Takifugu obscurus*) Fillets[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132693.
- (责任编辑: 李玉华)

Research Progress on Functionalization Modification of Polyhydroxyalkanoate

WEI Fengjun¹, YANG Xue¹, JIA Qiuli²

(1. School of Art and Design, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan 471023, China;
2. School of Mathematics and Statistics, Henan University of Science and Technology, Luoyang Henan 471023, China)

Abstract: Polyhydroxyalkanoate (PHA), as a biosynthesised intracellular polyester, has attracted much attention due to its excellent biocompatibility, biodegradability, and physical and chemical properties similar to those of synthetic plastics. However, there are still limitations in the comprehensive performance of PHA as a single polymer. The structural diversity of PHA offers the possibility of its modification by physical, chemical, and biological modification methods to enhance its properties for a wider range of applications. PHA-modified materials showed promising applications in the fields of medicine, agriculture and packaging. The modification methods of bio-based biodegradable material PHA and its application studies are reviewed, aiming at providing new ideas and theoretical guidance for the industrial application of PHA.

Keywords: polyhydroxyalkanoate; bio-based degradable material; active packaging