高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

综述 / Review DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26337

聚羟基脂肪酸酯改性技术研究进展
——物理、化学与生物方法创新及展望

赵如彬[1] 方 芳[1*] 张子纯[1] 张佳玲[2] 罗景阳[1] 操家顺[1]

([1]河海大学环境学院 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室 南京 210098)
([2]生态环境部南京环境科学研究所 南京 210042)

摘 要 聚羟基脂肪酸酯(PHA)因优良生物相容性与可降解性，成为化石基塑料的理想替代材料，广泛应用于包装、医疗、农业等领域，但纯PHA存在结晶度高、脆性大、加工易热降解及成本偏高等问题，制约其规模化应用。研究表明通过多路径改性可以提升PHA的力学均衡性、加工稳定性、功能适配性并降低生产成本。因此，本文综述了PHA物理、化学、生物三大改性技术的核心原理、关键工艺及典型应用，阐明了各改性路径不同改性方法对PHA结构与性能的调控规律、技术优势及现存瓶颈(如组分相容性不足、化学改性易致主链降解、生物改性酶稳定性差等)。未来需推动多技术协同融合，强化实际应用与成本管控，完善全生命周期评估，助力PHA实现规模化、高值化生产，为生物基材料替代化石基塑料的产业化进程提供技术支撑。

关键词 聚羟基脂肪酸酯；改性技术；性能优化；生物可降解

Research Progress in Polyhydroxyalkanoates Modification Technologies
—Innovations and Prospects of Physical, Chemical, and Biological Approaches

Ru-bin Zhao[1], Fang Fang[1*], Zi-chun Zhang[1], Jia-ling Zhang[2], Jing-yang Luo[1], Jia-shun Cao[1]

([1] *Key Laboratory of Integrates Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098*)
([2] *Nanjing Research Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042*)

Abstract Polyhydroxyalkanoates (PHA), renowned for their excellent biocompatibility and degradability, have emerged as ideal alternatives to fossil-based plastics and are widely used in packaging, medical care, agriculture, and other fields. However, pure PHA possesses inherent drawbacks such as high crystallinity, high brittleness, susceptibility to thermal degradation during processing, and relatively high production costs, which limit their large-scale application. Studies have shown that multi-path modification can enhance the mechanical balance, processing stability, and functional adaptability of PHA while reducing production costs. Thus, this review summarizes the core principles, key processes, and typical applications of the three major PHA modification technology systems, namely physical, chemical, and biological modification, and clarifies the regulation mechanisms, technical advantages, and existing bottlenecks of each modification pathway on the structure and properties of PHA (*e.g.*, insufficient component compatibility, susceptibility of chemical modification to main chain degradation, and poor enzyme stability in biological modification). In the future, it is imperative to promote the synergistic integration of multiple technologies, strengthen practical application verification and cost control, improve the life cycle assessment, facilitate the large-scale and high-value production of polyhydroxyalkanoates, and provide technical support for the industrialization process of bio-based materials to replace fossil-based plastics.

Keywords Polyhydroxyalkanoates; Modification technology; Performance optimization; Biodegradability

2026-07-15 收稿, 2026-09-03 录用
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52170032, 51878244)
* 通信联系人: 方芳, E-mail: ffang65@hhu.edu.cn

引用: 赵如彬, 方芳, 张子纯, 张佳玲, 罗景阳, 操家顺. 聚羟基脂肪酸酯改性技术研究进展：物理、化学与生物方法创新及展望. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26337

Citation: Zhao, R. B.; Fang, F.; Zhang, Z. C.; Zhang, J. L.; Luo, J. Y.; Cao, J. S. Research progress in polyhydroxyalkanoates modification technologies: innovations and prospects of physical, chemical, and biological approaches. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26337

化石基塑料广泛应用于各行各业，但是它从生产到废弃会对环境造成负面影响[1,2]。在化石基塑料老化和降解过程中，不仅对土壤、水体中的低级生物造成危害[3~6]，也会对人类消化、生殖和呼吸系统造成影响[7]。因此，采用生物基聚合物替代化石基塑料成为目前的研究热点[8,9]。

聚羟基脂肪酸酯(PHA)作为典型生物基可降解聚酯，兼具生物相容性、环境可降解性及类石油基塑料的物理性能。PHA是微生物在碳源过剩且氮、磷等营养缺乏时合成的胞内线性半结晶聚酯[10]，是微生物重要的能量储存物质，可以利用农业废弃物、废弃食用油等低成本碳源发酵制备获得[11]。PHA化学结构为重复单元－(O－CHR－$(CH_2)_m$－CO)－构成的线性聚酯，其中R为烷基侧链，常见如3-羟基丁酸酯(3HB)单元中R为－CH_3、3-羟基己酸酯(3HHx)单元中R为－$CH_2CH_2CH_3$等，不同R基团的碳链长度与结构赋予PHA多样的物理化学性质。作为塑料，PHA的优势在于降解产物为CO_2和H_2O，且其生物相容性与物理化学性质可通过单体组成调控实现灵活适配[12]。PHA应用潜力巨大，广泛应用于包装材料、医疗领域及农业地膜等[13]。但纯PHA结晶度高、刚性强且脆性大，加工过程中易热降解，难以满足薄膜、支架等柔性材料需求；且纯PHA缺乏特异性功能基团，限制其在靶向药物递送、抗菌涂层等领域的应用[14]。因此，如何通过改性等方法来提高性能，降低生产成本，推动商业化应用成为当前研究的难点[15]。

现有PHA改性方法包括物理、化学、生物3种类型[16]。物理改性以共混为主要路径，将PHA与天然高分子或合成可降解聚合物复合[14]。化学改性通过羧基化、接枝共聚等引入功能基团[17,18]。生物改性聚焦代谢调控与基因工程[19]，或利用脂肪酶实现高效酯交换，兼具绿色与高选择性(图1)。

尽管研究取得一定进展，但是在这过程中依然存在一些问题，如物理共混易因相容性差出现相分离；化学改性常导致主链降解、分子量下降[20]；生物改性中PHA合成酶底物范围窄，嵌段共聚物调控难度大。此外，改性材料的长期降解行为、生物安全性研究不足，改性对成本的影响及全生命周期碳排放评估需要系统优化[21~23]。因此，本综述梳理了PHA物理、化学、生物3类改性技术，剖析其作用机制、性能

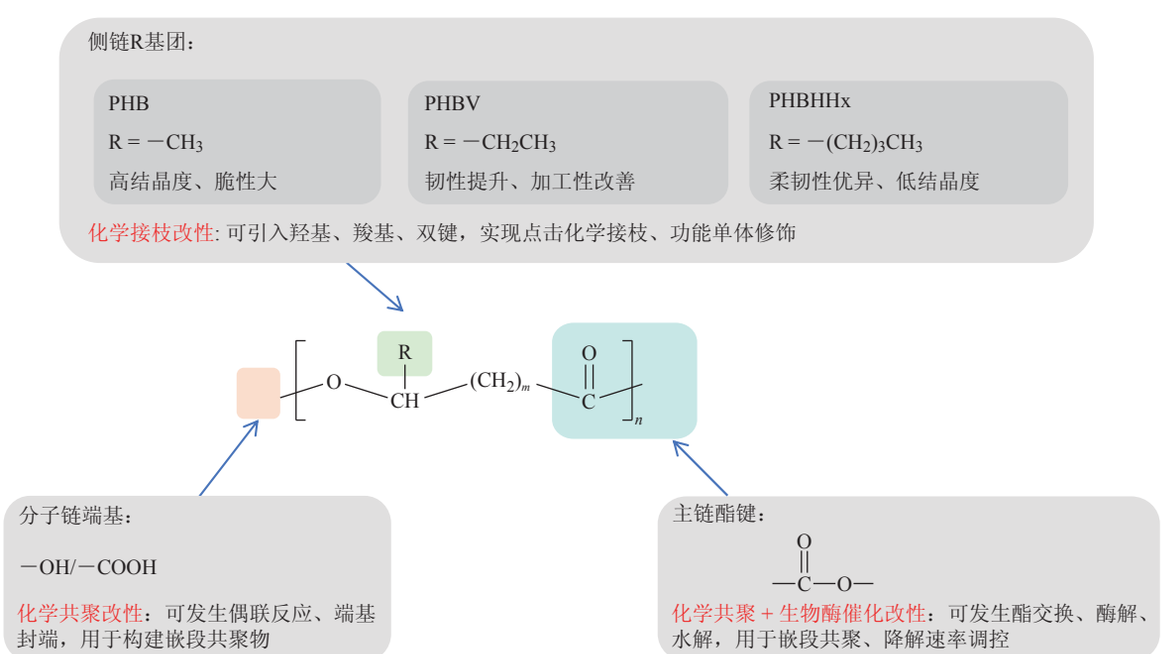

图 1 PHA及其衍生物结构图

Fig. 1 Chemical structures of PHA and its derivatives

效果及适用场景；对比不同方法的优劣，明确相容性优化、主链保护、合酶底物拓展等瓶颈；围绕长期降解评估、生物安全验证、全生命周期低碳设计提出未来方向，为PHA改性技术工业化与高值化应用提供支撑。

1 物理改性

在PHA物理改性技术体系中，共混改性与填充改性是实现材料性能优化、成本控制及应用场景拓展的两大核心路径(图2)。二者均以保留PHA生物相容性与可降解性为根本前提，通过不同技术方法实现差异化功能目标——共混改性侧重通过PHA与其他聚合物(生物基/石油基)的物理复合，调控力学均衡性、加工窗口及降解速率；填充改性则聚焦借助无机/有机填料的特性，强化单点性能(如抗菌、阻隔性)并降低生产成本(表1)。

1.1 共混改性

共混改性通过将PHA与不同来源的生物基或者化石基聚合物进行物理复合，在保留其生物相容性与可降解优势的前提下，实现力学性能、加工性、降解速率及功能化的定向调控。根据共混组分的来源差异，该技术路径可分为生物基聚合物共混与石油基聚合物共混两大类[24]。生物基聚合物共混以天然高分子或生物合成聚合物为复合对象，依托组分间的环境相容性与生物相容性，改善PHA的脆性与加工稳定性并降低成本。常见生物基共混体系包括PHA

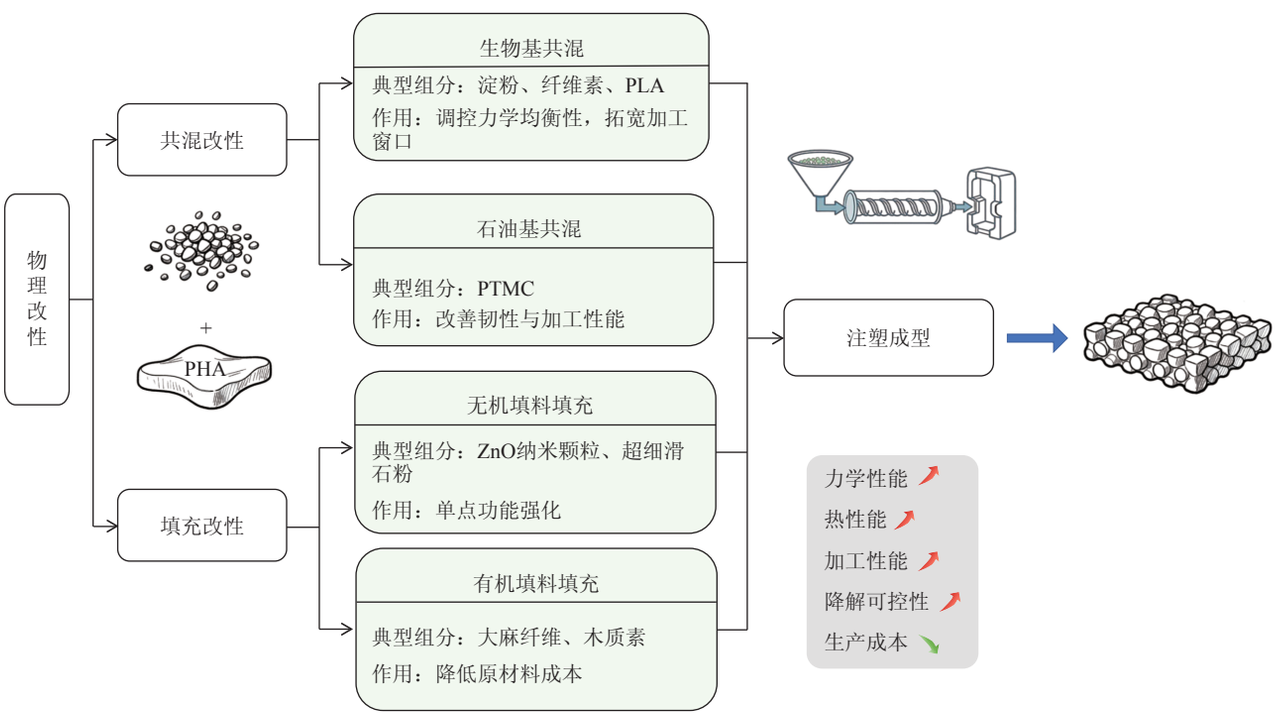

图 2 PHA的物理改性

Fig. 2 Physical modification of polyhydroxyalkanoates

表 1 PHA物理改性方法对比

Table 1 Comparison of physical modification methods of PHA

对比维度	共混改性	填充改性
技术核心	PHA 与聚合物物理复合，构建多相体系[14]	引入填料形成复合体系，依托界面作用调性能
重点调控性能	力学均衡性、加工窗口、降解速率	单点性能强化(强度、阻隔、抗菌)、成本控制
适用场景	生物基体系适配包装、农用地膜等大宗领域；石油基体系适配医用支架等高值场景	无机填料适配医用抗菌、高端食品包装；有机填料适配低成本大宗产品
成本特征	生物基共混降本显著[24]；石油基共混成本略高	有机填料降本空间大；纳米无机填料成本随粒径减小升高
降解影响	降解速率可调，可保障体系全降解性[25]	有机填料加速降解；无机填料延迟初始降解，不影响最终降解
核心优劣	优点：性能调控范围广，加工兼容性强 缺点：异源组分易出现相分离	优点：功能靶向性强，降本效果突出 缺点：高填充易团聚，影响加工流动性

与淀粉、木质素、纤维素等天然高分子的复合，以及与聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚己二酸丁二酯-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)等生物基可降解聚合物的协同复合[25,26]；石油基聚合物共混则聚焦于PHA与可降解石油衍生聚合物的功能互补，通过引入具有特定性能的石油基组分(如聚三亚甲基碳酸酯(PTMC)等)，解决PHA在高端应用中面临的柔性不足、降解速率不可控等问题，同时兼顾材料的环境友好性。

生物基聚合物共混以天然或微生物源组分为核心，凭借良好的相容性与环保性成为主流方向。同系物熔融共混可高效调控结晶与加工性能，Jo等[25]将不同4-羟基丁酸酯(4HB)含量的结晶态与非晶态P (3HB-*co*-4HB)按比例密炼共混制得复合体系，结果证实产物无组分降解、共混效率高，4HB结构单元的摩尔分数(14.4%~45.0%)与共混配比预期相符；即便4HB结构单元的摩尔分数超16% (纯共聚物此含量下呈非晶态)仍保持结晶性，玻璃化温度与零剪切黏度提升，加工窗口显著拓宽。异源生物基共混可实现性能互补，Zytner等[24,27]将PHBV与PBAT按不同比例共混注塑，产物形态随比例梯度转变，呈现明显差异：当PHBV与PBAT的质量比为30:70时，PHBV微纤分散于PBAT基质，力学性能改善显著，PBAT还可提升PHBV热稳定性，该工艺产物合格率超95%。Rakkan等[26]从特定菌株中提取3-羟基十五烷酸(3OHC15)作为生物衍生添加剂，与PHA、抗菌剂奥替尼啶二盐酸盐(OCT)经溶剂浇铸制膜，各组分成功掺入且分散良好；3OHC15使薄膜表面粗糙多孔、亲水性提升，热稳定性基本不变，同时促进OCT持续释放，增强对革兰氏阳/阴性菌的抗菌活性，缓解其细胞毒性，在离体皮肤感染模型中表现优异。改性薄膜可直接应用于伤口敷料、皮肤感染防护等医用薄膜产品，为伤口愈合抗菌生物材料提供新策略。

石油基共混聚焦可降解组分与PHA的功能化复合，其中PTMC与PHA双层支架制备颇具代表性。Zhang等[28]将经催化聚合纯化的高相对分子质量PTMC，与PHA按特定比例经溶剂电纺形成内层，再以聚乙烯醇/醛基化透明质酸/硫酸庆大霉素(PVA/OHA/Gs)水溶液电纺覆盖形成抗菌外层，制得超薄双层支架，复合成功率93%且低溶剂残留。该支架通过PTMC与PHA共混及双层结构设计优化降解性能，既能避免单一材料降解失衡的缺陷，又能在发挥功能时维持降解过程中的结构稳定，且降解产物无明显炎症刺激，同时力学性能优异、兼具适宜亲水性，在模拟肠液中降解效果良好，兔肠道梗阻模型中吻合口破裂压力显著提升、炎症因子IL-6表达明显降低，应用潜力突出。

2类共混策略均展现明确的工艺–性能关联：生物基共混以低成本、高环保性适配包装、农业等领域，石油基共混则以功能稳定性拓展医用场景，为PHA产业化提供了可复制的技术路径。

1.2 填充改性

填充改性作为PHA性能优化的路径之一，通过引入无机或有机填料与PHA基质复合，可在保留其生物相容性与可降解性的基础上，定向提升力学强度、热稳定性以及功能特性。根据填料来源与属性差异，该技术路径可分为无机填料改性与有机填料改性2类，二者均通过调控界面相容性与形态结构实现性能突破[29]。

无机填料以纳米级或超细无机粒子为主体，凭借高比表面积和独特的物理化学特性，成为PHA力学强化、功能赋予的重要载体，其中ZnO纳米颗粒与超细滑石粉是研究最为广泛的2类填料。ZnO纳米颗粒因具备抗菌性与多功能调控能力成为PHA改性的研究热点，其改性效果高度依赖制备方法与分散质量。溶剂浇铸法是实验室常用技术，通过将PHB、PHBV、聚3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基己酸酯(PHBHHx)等PHA溶于氯仿等有机溶剂，加入ZnO纳米颗粒经超声分散后挥发成膜，能显著提升复合材料的抗菌活性、气体屏障性能与力学强度[30]。熔融加工法则更适配工业化生产，借助双螺杆挤出机将ZnO与PHA在特定温度下熔融共混，可通过溶剂辅助预混合、超声处理等预分散手段改善分散性，所得复合材料的热稳定性、UV阻隔性能及气体屏障效果均有提升[31,32]。电纺技术可用于制备功能纤维，如PHB/ZnO电纺纤维抗菌效果优异，适用于医用抗菌支架等场景[33]。需注意的是，ZnO质量分数需控制在5%以内，过高易发生团聚反而导致力学性能下降，且其迁移行为与生物安全性仍需进一步评估[34]。超细滑石粉(中位粒径1 μm)主要作为成核剂改善PHBHHx的结晶性能，Vandewijngaarden等[35]通过熔融共混添加超细滑石粉，显著改善PHA结晶性能，大幅缩短结晶半衰期并消除冷结晶。适宜浓度下可提升PHBHHx的杨氏模量，保持拉伸强度稳定，同时改善热稳定性与阻隔性能，且透明度损失小，适配食品包装需求，其层状结构还能与PHA结晶区协同强化阻隔效果。ZnO纳米颗粒与超细滑石粉作为2类主流无机填料，分别依托抗菌多功能特性与成核调控优势，通过溶剂浇铸、熔融加工、电纺等差异化工艺实现PHA的性能改性与功能拓展，在满足

医用、食品包装等不同场景需求的同时，仍需关注填料浓度控制、分散性优化及生物安全性评估等关键问题，以推动其工业化应用。

有机填料以天然纤维、生物质废弃物等可再生资源为主体，典型代表包括大麻纤维、木质素、淀粉及各类农业废弃物。预处理技术是决定其改性效果的关键，这类有机填料凭借良好的生物相容性与成本优势，能有效拓展PHA的应用场景。Lim等[36]以160~220 °C水热湿烘焙预处理大麻纤维，提升其与PHA的相容性，处理后纤维半纤维素减少，碳含量、结晶度及疏水性均改善；200 °C处理的纤维与PHA复合后，力学性能大幅提升，高湿下吸湿性降低且力学稳定性优良，材料虽初始降解略缓，但40 天内可完全降解，兼顾力学性能与环境相容性。木质素与淀粉类填料通过熔融共混或溶剂浇铸复合，葡萄籽木质素加入PHA后可提升3D打印层间附着力与薄膜结晶度，同时增强气体阻隔性。淀粉作为低成本填料，与PHA共混时需添加交联剂改善界面相容性，淀粉颗粒作为成核剂促进PHA结晶，使复合材料透光性与热稳定性提升，适用于包装领域[14,24,37,38]。农业废弃物如稻壳粉、木粉也展现应用潜力，PHB/稻壳粉复合材料通过加入增容剂后，拉伸强度达25 MPa，热降解起始温度提升至285 °C，且在堆肥30 天时降解率达80%，实现废弃物高值化利用[39~41]。以天然纤维、木质素、淀粉及农业废弃物为代表的有机填料，凭借优异的生物相容性与成本优势，通过水热湿烘焙等针对性预处理技术优化界面相容性，再结合熔融共混、溶剂浇铸等工艺与PHA复合，不仅能有效提升复合材料的力学、阻隔等性能，还能赋予其良好的可降解性，实现农业废弃物的高值化利用，为PHA在包装、3D打印等领域的拓展提供了绿色经济的解决方案。

2类填料改性策略各具优势：无机填料聚焦功能强化，适配医用、食品包装等场景；有机填料侧重环保与成本控制，适用于大宗包装、农业等领域。PHA可降解性兼具环保安全优势与速率失控、力学易降的短板，改性可优化其降解速率与稳定性，未来可通过填料表面改性与复合工艺优化，进一步提升界面相容性与性能均衡性，推动PHA产业化应用。

2 化学改性

在PHA化学改性技术体系中，共聚改性与接枝改性虽同属通过共价键调控分子结构的核心路径，且均以保留材料生物相容性、突破性能局限为目标，但二者的技术方法与功能导向存在本质差异——从技术逻辑来看，共聚改性聚焦主链层面的异质链段整合，通过构建嵌段、无规等共聚物结构实现分子重构；接枝改性则侧重在PHA主链骨架不变的前提下，通过化学键引入功能性支链，不改变主链核心结构。从功能导向来看，共聚改性以系统性优化材料综合性能为目标，涵盖力学均衡性、加工窗口及降解速率等核心指标；接枝改性则以精准补齐特定性能短板为导向，重点改善界面相容性、表面特性或赋予导电、细胞黏附等专属功能(表2)。

2.1 共聚改性

化学法共聚改性凭借分子结构精准调控，可突破天然PHA性能局限，构建多功能材料，其核心是通过可控化学反应实现PHA与异质链段或单体的共价连接，打破均聚物规整晶体结构与单一性能，赋予材料多元化特性[42]。常见的共聚改性方法包括酯交换反应、转酰胺化反应、异氰酸酯偶联反应、点击反应及开环聚合反应。酯交换反应使用催化剂使原料共聚，以双(2-乙基己酸)锡为催化剂，可实现PHA与聚乙二醇(PEG)等亲水性链段的偶联，生成PHB-*b*-PEG嵌段共聚物。转酰胺化反应通过PHB与双胺端基PEG、聚(3-羟基辛酸酯) (PHO)的分步偶联，构建PHB-*b*-PEG-*b*-PHO三嵌段共聚物[43]。异氰酸酯偶联反应以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)为桥梁，连接羟基端基PHA与聚酯链段，形成兼具生物相容性与力学稳定

表 2 PHA化学改性方法对比

Table 2 Comparison of chemical modification methods of PHA

对比维度	共聚改性	接枝改性
技术核心	主链层面共价整合异质链段，重构分子结构[42]	侧链层面引入功能支链，主链骨架保持不变
重点调控性能	力学、热加工、降解性能系统性优化	界面相容性、表面特性、专属功能定向提升
适用场景	药物靶向载体、可吸收手术缝线、高阻隔包装	复合材料界面改性、组织工程支架、功能涂层
成本与环保性	成本较高，金属催化剂存在残留风险	成本中等，可采用温和工艺，环保性更优
工业化成熟度	实验室技术成熟，工程化转化难度大	部分技术进入中试，设备兼容性强[35]
核心优劣	优点：性能调控系统性强，产物结构均一 缺点：工艺成本高，工业化落地难度大	优点：功能靶向精准，工艺适配性好 缺点：整体性能调控弱，高接枝量适配性差

性的嵌段共聚物。点击反应可实现PHA与功能性共聚链段的精准组装，制备AB型或ABA型嵌段共聚物。开环聚合反应以PHA寡聚物为大分子引发剂，催化环状单体聚合，形成PHA-*b*-PCL等嵌段结构并可调控立构规整性[42~44]。

化学共聚可靶向优化PHA性能，在力学、热加工及功能化方面效果显著。在力学性能上，可有效破解纯PHA的脆性缺陷，如刚性PHB与弹性PHO经转酰胺化共聚后，所得PHB-*b*-PEG-*b*-PHO共聚物兼具PHB的结构强度与PHO的链柔性，使材料从脆性热塑体转变为强韧弹性体；而PHA-PEG嵌段共聚物的力学性能可通过链段比例调控，PEG链段能降低模量、提升延展性，满足柔性包装或医用载体需求[13]。热加工方面，化学共聚通过破坏PHA均聚物的晶体规整性有效拓宽加工窗口，纯PHB因熔融温度(约179 °C)接近分解温度而加工困难，与PHO或PEG共聚后，其熔融温度可降至150 °C以下且分解温度基本不变，解决了加工降解问题[44]；部分嵌段共聚物(如PHB-*b*-P3HHx)还会因链段热行为差异呈现多重热转变特性，可通过链段比例匹配不同加工需求。此外，化学共聚还能赋予PHA功能化特性，通过点击反应将Ag-ZnO抗菌纳米粒子与PEG-PHBV-PEG三嵌段共聚物自组装，可形成核–壳结构抗菌微胶束(PHBV段包裹粒子实现可控释放，PEG段抗细菌黏附)，使材料兼具杀菌与抗污性能；而含不饱和双键的PHA (如PHBU)经硫醇–烯点击反应引入羟基、羧基等官能团后，还可进一步拓展交联、接枝等改性空间[42]。

当前化学法共聚改性正朝着绿色化、精准化与功能集成化方向发展。绿色化以酶催化合成为代表，无需有毒金属催化剂，可避免残留引发的细胞毒性，产物生物相容性更优，适配医用等对安全性要求高的场景；精准化方面，微波辅助开环聚合凭借高效介电加热缩短反应时间，产物分子量分布窄、结构均一，基于点击化学的组装技术则进一步提升链段调控精度，实现特定结构共聚物的定向制备；功能集成化通过上述技术的协同，推动化学共聚从“结构调控”向“功能定制”升级，为PHA基材料在医用、包装、环境治理等领域的产业化应用奠定基础。

2.2 接枝改性

化学法接枝改性是通过精准构建共价键，在PHA主链或侧链引入功能性支链的重要技术，其核心原理在于利用可控化学反应激活PHA分子链上的活性位点(如侧链双键、端基羟基和端基羧基等)，与目标接枝单体形成稳定连接，从而打破PHA均聚物结构单一、性能局限的瓶颈(图3)。常见的化学接枝路径包括自由基引发接枝、点击化学接枝和酯键介导接枝。自由基引发接枝是以过氧化二异丙苯(DCP)等为引发剂，在热或机械作用下分解产生自由基，优先夺取PHA主链或侧链上的氢原子形成活性自由基位点，进而与淀粉、PEG等单体的活性基团反应，实现接枝共聚[37]。点击化学接枝中，硫醇–烯反应是主流路径，通过紫外光或偶氮二异丁腈(AIBN)引发硫醇化合物(如硫醇-PEG、3-巯基丙酸)产生硫自由基，与PHA侧链的不饱和双键发生加成反应，形成C－S共价键[45,46]。此外铜催化叠氮–炔烃环加成(CuAAC)反应也可用于接枝，通过在PHA侧链引入叠氮或炔基，与含互补官能团的支链(如含炔基的荧光分子、含叠氮的肽链)在铜催化剂作用下形成三唑环连接[47]。酯键介导接枝则针对羟基化或羧基化改性后的PHA，例如将PHA通过硫醇-烯反应引入羟基后，与氧化石墨烯(GO)表面的羧基在1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(EDC)催化下发生酯化反应，形成PHA-*g*-GO接枝共聚物[48]。

化学法接枝改性对PHA性能的优化具有显著靶向性。首先可大幅改善界面相容性，未改性的PHA与淀粉共混时因极性差异易出现相分离，界面脱黏现象明显，而Xu等[37]通过DCP引发接枝后，淀粉-*g*-PHA共聚物在两相界面形成“分子桥”，显著增强界面黏附，扫描电镜下可观察到界面处出现塑性形变而非完全脱黏。该改性共聚物兼具良好的生物可降解性、力学稳定性与成本优势，除可作为食品包装膜、全生物降解餐具的核心基材及纸浆工业生物黏合剂外，还能加工为农用地膜实现环保降解，同时因力学性能与成膜性优势，可用于食品硬包装领域以提升保鲜阻隔效果。其次能有效调控亲水性与抗污性，Miyahara等[45]通过硫醇–烯反应接枝PEG后，PHA表面由疏水转为亲水性，水接触角明显降低，且PEG链的空间位阻效应可减少蛋白质吸附，赋予材料抗污能力。这种亲水抗污与生物相容性兼具的特性，可以作为水处理反渗透膜的表面改性层，提升膜组件的抗污染稳定性与使用寿命，也可通过进一步交联构建PEG基水凝胶，拓展至伤口敷料等医用产品。再次可赋予PHA多样化功能，如接枝含GRGDS序列的生物活性肽，能增强PHA对细胞的黏附能力，拓展其在医用组织工程领域的应用[47,49]，而接枝石墨烯则可使PHA具备导电性能，同时提升热稳定性，热失重分析显示接枝后的PHA热分解温度较纯PHA显著升高[48]。此外还能改善加工与力学性能，接枝后的PHA与其

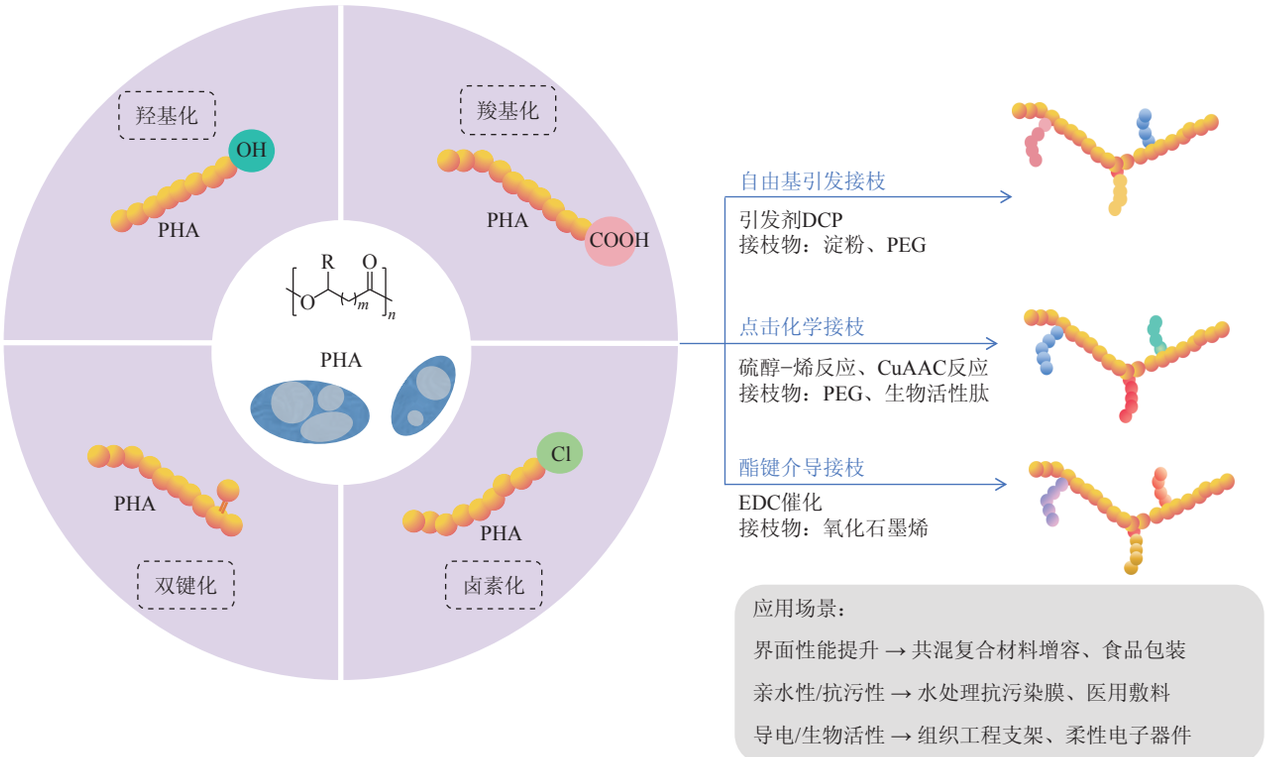

图 3 PHA的接枝改性

Fig. 3 Graft modification of polyhydroxyalkanoates

他聚合物(如聚乳酸)共混时，分散性提升，可缓解纯PHA的脆性缺陷，兼顾强度与韧性。

当前化学法接枝改性PHA的技术突破与原理创新，集中在催化体系优化、引发机制革新及功能导向界面调控3个维度。催化体系方面，优化配位结构与催化活性中心，增强对PHA侧链官能团的识别结合能力，突破传统催化选择性局限，提升反应特异性与接枝转化率。引发机制上，以紫外光、微波等能量激活活性基团，无需高温和有毒溶剂即可快速引发接枝，既契合绿色需求，又能保护热敏性功能支链。功能导向改性通过精准设计接枝反应引入特定功能单元，借助化学键强化基体与功能单元的界面结合，避免相分离或团聚问题，定向调控PHA亲水性、生物活性等性能。这些技术提升了接枝改性的效率与可控性，进一步拓展了PHA在医用、电子、环保等领域的应用边界。

3 生物改性

在PHA生物改性技术体系中，酶催化改性与微生物合成优化改性同属绿色改性路径，在技术目标的锚定上更是高度契合——既要维系PHA本就突出的生物相容性，又要达成材料性能的精准定制化，但是在技术方法上，二者却有显著差别。酶催化改性聚焦通过特异性酶制剂(解聚酶、合成酶等)直接对PHA分子结构进行精准修饰(如端基功能化、表面孔隙调控)，微生物合成优化改性则侧重通过重构微生物代谢网络(菌株改造、通量调谐)从合成源头调控PHA的单体组成与产量(表3)。

3.1 酶催化改性

酶催化改性作为PHA生物改性的重要方法，利用PHA解聚酶、PHA合成酶及工程化酶制剂的特异性催化作用，实现PHA结构与性能的精准调控，其核心优势在于反应条件温和、环境兼容性高且能定向引入功能特性，避免化学改性中有毒试剂残留的问题。从作用机制来看，酶催化改性主要通过2类关键酶系展开：一是PHA解聚酶(如*Acidovorax* sp. DP5来源的胞外解聚酶)，其通过表面侵蚀机制作用于PHA分子链，催化酯键水解断裂，该过程依赖酶的底物结合域(SBD)与PHA表面的特异性吸附，再由催化域(含Cys-Asp-His催化三联体(catalytic triad))完成酯键水解，反应效率受PHA单体组成、结晶度及表面孔隙率影响，例如，中长链单体(如3HHx、4HB)的引入会降低结晶度，从而提升酶解效率[50]。二是PHA合成酶(PhaC)，其以酰基-CoA为底物催化聚合反应，酶分子的C端催化域(含α/β水解酶折叠结构)决定底物特异性，N端结构域则辅助二聚体形成与颗粒形态调控，而特定IV类PHA合成酶(如*Bacillus cereus* YB-4的PhaRCYB4)还具备独特的醇解活性，在缺乏单体底

表 3 PHA生物改性方法对比

Table 3 Comparison of biological modification methods of PHA

对比维度	酶催化改性	微生物合成优化改性
技术核心	依托酶制剂特异性修饰成品 PHA 分子结构[50]	改造微生物底盘，从合成源头调控产量与性能
重点调控性能	降解精准性、端基功能化、颗粒形态	力学定制化、热性能优化、生产经济性
适用场景	高端医用支架、靶向药物载体、精细化工中间体	大宗包装材料、功能弹性体、环保吸附材料
成本与环保性	酶制剂成本高，反应温和无残留，环保性优[51]	可利用废弃碳源降本，全生物过程环保性极佳
工业化成熟度	实验室技术成熟，量产规模受限	部分菌株实现吨级量产，产业化成熟度较高
核心优劣	优点：反应条件温和，结构调控精准 缺点：酶成本高，回收利用率低	优点：单体可调范围广，量产环保性佳 缺点：代谢平衡难度大，提取流程复杂

物时可利用乙醇、丙醇等醇类化合物断裂PHA链，并将醇基引入羧基端，实现端基功能化[51]。此外，工程化嵌合酶通过结构域拼接实现功能协同，例如将PhaCBP-M-CPF4的N端与PhaC2Ra的C端拼接时，需避免*β*-链区域干扰以维持*α/β*水解酶折叠完整性，从而保留双亲本酶的底物特异性与催化效率[48]。

酶催化改性对PHA性能的优化具有显著靶向性。在降解性能调控方面，PHA解聚酶可通过控制酶解时间与酶浓度，实现降解速率的精准调节。Ansari等[50]将盐浸法制备的多孔PHA膜经部分酶解后，表面孔隙率显著提升，同时引入亲水基团(如羟基)，使吸水率较未改性样品大幅提高，且通过与壳聚糖、海藻糖等天然聚合物复合，可进一步增强水合能力与细胞黏附性，适用于医用支架场景。在聚合性能优化方面，PHA合成酶的工程改造可有效调控共聚物单体组成。根据Hyakutake等[51]的研究，IV类PHA合成酶的醇解活性则可实现PHA端基功能化，引入巯基、炔基等官能团，为后续点击化学修饰奠定基础。这些功能化PHA可作为反应中间体，进一步合成嵌段共聚物、接枝共聚物等高性能材料，可以作为抗污材料适配水处理膜组件，在生物医学领域可用于制备药物缓释载体、医用涂层，同时因其生物可降解性，可替代传统石油基塑料应用于包装、农业等领域。酶催化还能调控PHA颗粒形态。Tan等[52]使用工程化嵌合酶(如PhaCRABP2)可使细胞内PHA颗粒呈现“单颗粒/细胞”表型，颗粒尺寸显著增大，简化后续提取纯化流程。该改性策略合成的P (3HB-*co*-3HHx)兼具高柔韧性与力学稳定性，可替代低密度聚乙烯(LDPE)用于食品包装、薄膜等产品，也能作为全生物降解材料用于农用地膜、育苗容器，同时生物相容性优异，可拓展至医用植入器件、组织工程支架等生物医学应用，且提取成本降低助力工业规模化生产。

目前，酶催化改性PHA的研究主要集中在酶工程化与反应工艺集成化2个主要方向。其中酶工程化技术包括结构导向酶突变与嵌合酶工程，前者利用PHA合成酶的晶体结构及关键催化域信息，对催化域内特定关键残基进行定点突变以拓宽酶的底物特异性、优化底物结合能力及聚合调控效果[53]；后者则通过精准交换不同PHA合成酶的功能结构域(如N端调控域与C端催化域)实现各结构域的性能协同，在保留目标功能特性的同时维持PHA合成效率并提升功能改造成功率[54]。反应工艺集成化技术则涵盖一步法端基功能化与解聚–聚合耦合技术，前者利用低副产物产量的工程菌株表达特定类型PHA合成酶，在培养过程中直接加入功能化试剂(如功能醇)，借助酶的醇解活性直接实现PHA羧基端的功能化修饰以省去后续纯化步骤；后者采用“先降解后聚合”的耦合策略，先通过解聚酶将PHA降解为低分子量寡聚物，再以该寡聚物作为大分子引发剂，由合成酶催化其进一步聚合形成结构可控的嵌段共聚物[55]。这些技术通过酶功能优化与工艺集成，显著提升了PHA酶催化改性的实用性，为其在医用功能材料、环保包装材料等领域的应用奠定基础[56,57]。

3.2 微生物合成优化改性

微生物合成优化改性作为PHA生物改性的主要路径，利用基因工程、代谢调控与酶工程等生物手段，通过精准重构微生物代谢网络，实现PHA合成效率提升与性能定制，其核心原理在于定向调控碳源代谢通量与PHA合成关键环节，打破天然菌株合成局限(图4)[58]。从调控机制来看，该技术主要围绕三大方向展开：一是菌株底盘改造，通过敲除竞争代谢途径基因阻断碳源流向副产物，同时强化PHA合成前体模块，引导碳源高效流向PHA合成，如在重组嗜虫假单胞菌中，弱化*β*-氧化途径可避免脂肪酸链非特异性缩短，结合外源导入的短链单体合成模块，实现短链–中/长链(SCL-MCL/LCL)PHA的定向合成[59]；二是代谢通量调谐，通过启动子工程(如构建突变孔蛋白启动子库)与诱导系统(如LuxR-P_{lux}系统)精准控

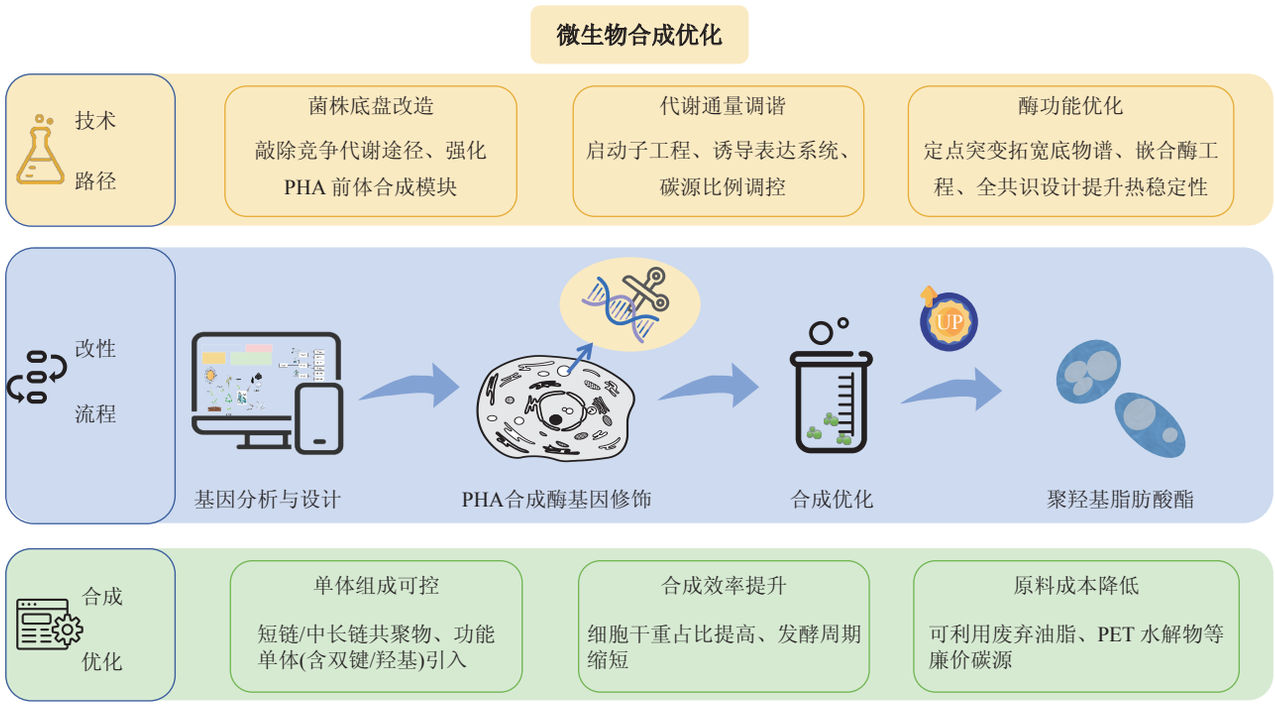

图 4 微生物合成优化改性

Fig. 4 Modification *via* optimized microbial synthesis

制关键酶的表达强度，平衡细胞生长与PHA积累，如在假单胞菌GO16中，通过调控碳源供给比例(丁酸与辛酸)，实现短链3HB与中链3-羟基辛酸酯(3HO)等单体的比例可控[60]；三是酶功能优化，通过改造PHA合成酶(PhaC)的底物特异性或热稳定性，拓展可聚合单体范围，如工程化嵌合PhaC (如$PhaC_{AR}$)可同时识别短链与中链单体，而全共识设计的FcPhaC系列酶则显著提升热稳定性[61]。

微生物合成优化改性对PHA的效能提升体现在性能定制与生产经济性两方面。在性能调控上，通过调控单体组成实现PHA力学与热性能的精准优化：短链–中链PHA共混物(如PHB与PHO共混)可改善纯PHB的脆性，赋予材料柔韧性[10]；引入α-甲基化单体(如3-羟基-2-甲基丁酸，3H2MB)的PHA则呈现无定形黏弹性体特性，拓展软质材料应用场景[62]；含不饱和双键单体的PHA (如3HU10D)还可提供后续化学修饰位点。在生产优化上，改造后的菌株可利用低成本富碳废物(如废弃烹饪油、粗甘油、PET水解产物)作为碳源，降低原料成本，同时提升PHA产量与细胞干重比例。根据Cerrone等[60]的实验，假单胞菌GO16可利用PET衍生单体合成PHA，重组大肠杆菌可通过丙酸-CoA转移酶(*pct*)基因表达，将惕格酸转化为合成PHA的前体，从而高效合成目标共聚物。微生物合成优化改性PHA，既能够通过精准调控单体组成实现材料力学、热性能的定向定制，拓展其在软硬质材料领域的应用边界；又可以借助菌株改造与低成本富碳废物的高效利用，降低生产原料成本并提升PHA的合成效率，为PHA的规模化、绿色化生产与应用提供关键的技术支撑。

现阶段，微生物的合成优化改性，正以精准化、功能化及可持续化为主要发展方向。PHA的可降解性是其核心优势，既能在医用场景中降解无残留、避免组织排斥，又能在环保领域减少塑料污染，契合碳循环需求，但也存在降解速率失控、力学性能随降解快速衰减的短板。而微生物合成优化改性可在保留该特性的基础上精准调控降解行为，通过调整短链–中链单体比例改变结晶度，或优化合成酶功能，让降解速率适配医用、包装等不同场景，同时提升降解过程中的结构稳定性，避免纯PHA易脆裂或降解失衡的问题。基因编辑工具的应用显著提升改造效率，CRISPR/Cas9与CRISPRi技术可实现多基因同步敲除或表达抑制。Wang等[63]在*Halomonas*中通过CRISPR/Cas9敲除*prpC*基因提升PHBV中3HV比例，利用CRISPRi调控*ftsZ*基因改变细胞形态以增加PHA储存空间。酶工程领域涌现全共识设计与嵌合酶技术，前者通过序列优化提升酶的热稳定性与底物广谱性，后者突破天然酶的底物限制、增强单体掺入能力[64,65]；同时，可持续合成成为研究的一个重点方向，包括构建共培养体系以高效利用特定底物、开发可利用富

碳废物的工程菌株、以及发展发酵与产物分离耦合的一体化工艺。这些技术不仅提升PHA合成的环境友好性，也为其产业化应用奠定基础。

羟基脂肪酸酯(PHA)作为生物基可降解材料的重要部分，其高结晶脆性、加工热稳定性差及功能基团匮乏等缺陷限制了规模化应用，目前学术界已形成物理改性、化学改性、生物改性三大技术路径，三者分别从宏观复合、分子共价修饰、生物合成调控层面实现性能优化，但在技术定位、效能特点、适用场景上存在显著差异。

为清晰呈现3类技术的互补关系与适配边界，本文从核心维度对其进行横向对比(表4)。

表 4 PHA 3类改性技术的横向对比

Table 4 Horizontal comparison of three types of PHA modification technologies

对比维度	物理改性	化学改性	生物改性
技术核心	多相物理复合，不改变分子主链结构	共价键重构分子结构，主链/侧链修饰	酶催化/代谢调控，源头定制分子组成
重点调控性能	力学均衡性、加工适配性、成本控制	性能系统性优化、专属功能赋予	降解精准性、单体定制化、绿色低碳
性能提升特点	单点性能强化明显，整体提升幅度有限	全维度性能可调，功能化程度最高	降解与结构调控精准，功能拓展偏弱
核心优势	工艺简单、适配现有设备、降本效果显著	分子设计自由度高、性能定制精准	反应温和、生物相容性好、环保性最优
主要局限	组分相容性差、性能提升存在局限	易致主链降解、工艺复杂、成本偏高	酶/菌株成本高、放大生产难度大
成本水平	低，可降低原料成本	高，催化剂与纯化推高成本	中等，废弃碳源可大幅抵消原料成本
工业化成熟度	高，已适配规模化加工设备	较低，多处于实验室阶段	中等，部分菌株实现吨级量产
典型适用场景	大宗包装、农用地膜等低成本领域	医用高端材料、功能涂层等高值领域	医用精细材料、绿色低碳大宗材料

4 总结与展望

整体来看，3类改性技术形成了梯度适配的技术体系：物理改性以“复合调控”为核心，是PHA规模化替代通用塑料的基础路径；化学改性聚焦“分子重构”，是PHA向高值功能材料升级的核心手段；生物改性以“绿色精准”为导向，是PHA实现全生命周期低碳发展的长远方向。三者并非互斥关系，而是分别适配不同产业阶段与应用场景，界面优化、成本控制与环保升级是3类技术共同待突破的关键问题。

未来PHA改性技术的发展需围绕性能提升、成本控制、环境友好与应用拓展的核心目标持续推进。针对单一改性路径的固有局限，应推动物理、化学与生物改性技术的交叉融合，例如通过填料表面接枝改性改善共混体系界面相容性，结合微生物合成功能化单体与后续化学修饰，实现力学、抗菌等多性能协同优化；化学改性可发展微波辅助、酶催化等温和聚合路径以减少主链降解，生物改性依托基因编辑技术拓展合成酶底物范围，定向合成多功能 PHA材料，同时兼顾加工稳定性与降解行为的协同调控，使材料降解速率匹配不同场景需求。生产成本是制约PHA规模化应用的核心瓶颈，需从原料、工艺与副产物利用全链条构建降本路径，扩大废弃油脂、木质纤维素等低成本富碳底物的应用，开发一体化提取设备与连续化加工工艺，推动改性副产物高值化利用，构建闭环生产体系。此外，需建立全生命周期环境影响与生物安全性评估体系，推动改性过程绿色化升级，减少有毒试剂与不可降解助剂使用；同时以实际需求为导向，针对包装、医疗、农业等领域开发适配性改性材料，推动改性技术与现有加工设备适配融合，加速PHA材料的产业化落地。

参 考 文 献

1 Kim, T.; Benavides, P. T.; Kneifel, J. D.; Beers, K. L.; Hawkins, T. R. Cross-database comparisons on the greenhouse gas emissions, water consumption, and fossil-fuel use of plastic resin production and their post-use phase impacts. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2023**, 198, 107168.

2 Tilsted, J. P.; Bauer, F.; Deere Birkbeck, C.; Skovgaard, J.; Rootzén, J. Ending fossil-based growth: confronting the political economy of petrochemical plastics. *One Earth*, **2023**, 6(6), 607−619.

3 左林子, 侯婉儿, 王飞, 张宗尧, 李寿朋. 微塑料的光老化过程及其携带内源污染物释放的研究进展. 环境化学, **2022**, 41(7), 2245−2255.

4 Courtene-Jones, W.; De Falco, F.; Burgevin, F.; Handy, R. D.; Thompson, R. C. Are biobased microfibers less harmful than conventional plastic microfibers: evidence from earthworms. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(46), 20366−20377.

5 Wang, J. Q.; Wu, F.; Dong, S. Q.; Wang, X. S.; Ai, S. H.; Liu, Z. T.; Wang, X. N. Meta-analysis of the effects of microplastic on fish: insights into growth, survival, reproduction, oxidative stress, and gut microbiota diversity. *Water Res.*, **2024**, 267, 122493.

6 Jiang, S. Q.; Lu, H. T.; Xie, Y. Y.; Zhou, T. R.; Dai, Z. Q.; Sun, R. K.; He, L.; Li, C. Y. Toxicity of microplastics and nano-plastics to coral-symbiotic alga (*Dinophyceae Symbiodinium*): evidence from alga physiology, ultrastructure, OJIP kinetics and multi-omics. *Water Res.*, **2025**, 273, 123002.

7 Chartres, N.; Cooper, C. B.; Bland, G.; Pelch, K. E.; Gandhi, S. A.; BakenRa, A.; Woodruff, T. J. Effects of microplastic exposure on human digestive, reproductive, and respiratory health: a rapid systematic review. *Environ. Sci. Technol.*, **2024**, 58(52), 22843−22864.

8 易力, 雷丽红, 杜美慧, 李筝, 王悦. 几株细菌对聚苯乙烯泡沫及聚乳酸的降解性能. 环境化学, **2021**, 40(10), 3236−3245.

9 Kumar, K.; Umapathi, R.; Ghoreishian, S. M.; Tiwari, J. N.; Hwang, S. K.; Huh, Y. S.; Venkatesu, P.; Shetti, N. P.; Aminabhavi, T. M. Microplastics and biobased polymers to combat plastics waste. *Chemosphere*, **2023**, 341, 140000.

10 Paduvari, R.; Somashekara, D. M. Advancements in genetic engineering for enhanced Polyhydroxyalkanoates (PHA) production: a comprehensive review of metabolic pathway manipulation and gene deletion strategies. *Bioengineered*, **2025**, 16, 2458363.

11 Madbouly, S. A. Bio-based polyhydroxyalkanoates blends and composites. *Phys. Sci. Rev.*, **2023**, 8(8), 1107−1125.

12 Julinová, M.; Šašinková, D.; Minařík, A.; Kaszonyiová, M.; Kalendová, A.; Kadlečková, M.; Fayyazbakhsh, A.; Koutný, M. Comprehensive biodegradation analysis of chemically modified poly(3-hydroxybutyrate) materials with different crystal structures. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(11), 4939−4957.

13 Ben Abdeladhim, R.; Reis, J. A.; Vieira, A. M.; de Almeida, C. D. Polyhydroxyalkanoates: Medical applications and potential for use in dentistry. *Materials*, **2024**, 17(22), 5415.

14 Sharma, V.; Sehgal, R.; Gupta, R. Polyhydroxyalkanoate (PHA): properties and modifications. *Polymer*, **2021**, 212, 123161.

15 赵国强, 李亚丽, 武双, 王晚晴, 华威, 程艳玲. 基于低成本碳源微生物合成聚羟基脂肪酸酯的研究进展. 高分子通报, **2020**, (11), 22−30.

16 魏风军, 杨雪, 贾秋丽. 聚羟基脂肪酸酯功能化改性研究进展. 包装学报, **2025**, 17(2), 1−9.

17 Raza, Z. A.; Riaz, S.; Banat, I. M. Polyhydroxyalkanoates: properties and chemical modification approaches for their functionalization. *Biotechnol. Prog.*, **2018**, 34(1), 29−41.

18 Luo, Z.; Wu, Y. L.; Li, Z. B.; Loh, X. J. Recent progress in polyhydroxyalkanoates-based copolymers for biomedical applications. *Biotechnol. J.*, **2019**, 14(12), e1900283.

19 Matsumoto, K. Toward the production of block copolymers in microbial cells: achievements and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2024**, 108(1), 164.

20 El-Malek, F. A.; Steinbüchel, A. Post-synthetic enzymatic and chemical modifications for novel sustainable polyesters. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2021**, 9, 817023.

21 Zong, Z. Y.; Rao, C. T.; Du, C. J.; Lu, R.; Upham, D. C. Polyhydroxyalkanoates (PHA) production in a circular CO_2 economy: it's role in mitigating global CO_2 emissions. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2025**, 219, 108303.

22 Jayalath, S. U.; de Alwis, A. P. PHA, the greenest plastic so far: advancing microbial synthesis, recovery, and sustainable applications for circularity. *ACS omega*, **2025**, 10(30), 32564−32586.

23 Lalonde, J. N.; Pilania, G.; Marrone, B. L. Materials designed to degrade: structure, properties, processing, and performance relationships in polyhydroxyalkanoate biopolymers. *Polym. Chem.*, **2025**, 16(3), 235−265.

24 Kumar, V.; Sehgal, R.; Gupta, R. Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 161, 110824.

25 Jo, M.; Jang, Y.; Lee, E.; Shin, S.; Kang, H. J. The modification of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate) by melt blending. *Polymers*, **2022**, 14(9), 1725.

26 Rakkan, T.; Zhang, S. X.; Lehner, S.; Hufenus, R.; Sangkharak, K.; Ren, Q. Bio-based modification of polyhydroxyalkanoates (PHA) towards increased antimicrobial activities and reduced cytotoxicity. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 275, 133132.

27 Zytner, P.; Pal, A. K.; Wu, F.; Rodriguez-Uribe, A.; Mohanty, A. K.; Misra, M. Morphology and performance relationship

studies on poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)/poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)-based biodegradable blends. *ACS Omega*, **2023**, 8(2), 1946−1956.

28 Zhang, B. X.; Li, X. J.; Jiang, C.; Wang, C. G.; Que, H. F.; Zheng, C.; Ji, Z. X.; Tao, X. D.; Xu, H. T.; Shi, C. C. Construction of PVA/OHA-Gs@PTMC/PHA double-layer nanofiber flexible scaffold with antibacterial function for tension free rectal *in-situ* reconstruction. *Biomaterials*, **2025**, 317, 123064.

29 Sun, J. Y.; Shen, J. J.; Chen, S. K.; Cooper, M. A.; Fu, H. B.; Wu, D. M.; Yang, Z. G. Nanofiller reinforced biodegradable PLA/PHA composites: current status and future trends. *Polymers*, **2018**, 10(5), 505.

30 Díez-Pascual, A. M.; Díez-Vicente, A. L. Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO bionanocomposites with improved mechanical, barrier and antibacterial properties. *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 15(6), 10950−10973.

31 Vishnu Chandar, J.; Shanmugan, S.; Murugan, P.; Mutharasu, D.; Sudesh, K. Structural analysis of ZnO nanoparticles reinforced P(3HB-*co*-15mol% 3HHx) bioplastic composite. *J. Polym. Environ.*, **2017**, 25(4), 1251−1261.

32 Champa-Bujaico, E.; Díez-Pascual, A. M.; Garcia-Diaz, P. Poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate) bionanocomposites with crystalline nanocellulose and graphene oxide: experimental results and support vector machine modeling. *Polymers*, **2023**, 15(18), 3746.

33 Rodríguez-Tobías, H.; Morales, G.; Ledezma, A.; Romero, J.; Saldívar, R.; Langlois, V.; Renard, E.; Grande, D. Electrospinning and electrospraying techniques for designing novel antibacterial poly(3-hydroxybutyrate)/zinc oxide nanofibrous composites. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51(18), 8593−8609.

34 Buntinx, M.; Vanheusden, C.; Hermans, D. Processing and properties of polyhydroxyalkanoate/ZnO nanocomposites: a review of their potential as sustainable packaging materials. *Polymers*, **2024**, 16(21), 3061.

35 Vandewijngaarden, J.; Murariu, M.; Dubois, P.; Carleer, R.; Yperman, J.; D'Haen, J.; Peeters, R.; Buntinx, M. Effect of ultrafine talc on crystallization and end-use properties of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(45), app.43808.

36 Lim, H.; Jung, S.; Kim, S.; Kim, J.; Kim, S. G.; Seo, J.; Choi, I. G.; Kwak, H. W. Torrefied hemp fiber as a sustainable reinforcement for biodegradable PHA composites: enhancing interfacial compatibility and environmental stability. *Compos. Part B Eng.*, **2025**, 304, 112653.

37 Xu, P. W.; Zeng, Q. T.; Cao, Y.; Ma, P. M.; Dong, W. F.; Chen, M. Q. Interfacial modification on polyhydroxyalkanoates/starch blend by grafting *in-situ*. *Carbohydr. Polym.*, **2017**, 174, 716−722.

38 Ďurfina, M.; Babaei, N.; Vanovčanová, Z.; Feranc, J.; Horváth, V.; Vašková, I.; Kruželák, J.; Tomanová, K.; Plavec, R. Bio-based polyhydroxyalkanoate (PHA) blends for 3D printing: rheological, mechanical, biocompatibility, and biodegradation properties. *Polymers*, **2025**, 17(11), 1477.

39 Kinyanjui Muiruri, J.; Chee Chuan Yeo, J.; Yun Debbie Soo, X.; Wang, S. X.; Liu, H. F.; Kong, J. H.; Cao, J.; Hoon Tan, B.; Suwardi, A.; Li, Z. B.; Xu, J. W.; Jun Loh, X.; Zhu, Q. Recent advances of sustainable short-chain length polyhydroxyalkanoates (Scl-PHAs)-plant biomass composites. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 187, 111882.

40 Thakur, A.; Musioł, M.; Duale, K.; Kowalczuk, M. Exploring the future of polyhydroxyalkanoate composites with organic fillers: a review of challenges and opportunities. *Polymers*, **2024**, 16(13), 1768.

41 Li, R. M.; Wang, Q. T.; Shen, Y. Y.; Li, M. B.; Sun, L. L. Integrated extraction, structural characterization, and activity assessment of squid pen protein hydrolysates and *β*-chitin with different protease hydrolysis. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 262, 130069.

42 Mai, J. J.; Kockler, K.; Parisi, E.; Chan, C. M.; Pratt, S.; Laycock, B. Synthesis and physical properties of polyhydroxyalkanoate (PHA)-based block copolymers: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 263, 130204.

43 Hazer, B.; Akyol, E.; Şanal, T.; Guillaume, S.; Çakmakli, B.; Steinbuchel, A. Synthesis of novel biodegradable elastomers based on poly[3-hydroxy butyrate] and poly[3-hydroxy octanoate] *via* transamidation reaction. *Polym. Bull.*, **2019**, 76(2), 919−932.

44 Zhong, Q.; Long, H.; Hu, W.; Shi, L. J.; Zan, F.; Xiao, M.; Tan, S. Z.; Ke, Y.; Wu, G.; Chen, H. F. Dual-function antibacterial micelle *via* self-assembling block copolymers with various antibacterial nanoparticles. *ACS Omega*, **2020**, 5(15), 8523−8533.

45 Miyahara, Y.; Nakagawa, A.; Nakata, Y.; Nomura, C. T.; Tsuge, T. Polyethylene glycol grafting by thiol-ene reaction for the chemical modification of polyhydroxyalkanoates. *Polym. Int.*, **2025**, 74(10), 888−897.

46 Tajima, K.; Iwamoto, K.; Satoh, Y.; Sakai, R.; Satoh, T.; Dairi, T. Advanced functionalization of polyhydroxyalkanoate *via* the UV-initiated thiol-ene click reaction. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2016**, 100(10), 4375−4383.

47 Nkrumah-Agyeefi, S.; Pella, B. J.; Singh, N.; Mukherjee, A.; Scholz, C. Modification of polyhydroxyalkanoates: evaluation of the effectiveness of novel copper(II) catalysts in click chemistry. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2019**, 128, 376−384.

48 Yao, H.; Wu, L. P.; Chen, G. Q. Synthesis and characterization of electroconductive PHA-graft-graphene nanocomposites.

Biomacromolecules, **2019**, 20(2), 645−652.

49 Chaber, P.; Andrä-Żmuda, S.; Śmigiel-Gac, N.; Zięba, M.; Dawid, K.; Martinka Maksymiak, M.; Adamus, G. Enhancing the potential of PHAs in tissue engineering applications: a review of chemical modification methods. *Materials*, **2024**, 17(23), 5829.

50 Ansari, N. F.; Amirul, A. A. Preparation and characterization of polyhydroxyalkanoates macroporous scaffold through enzyme-mediated modifications. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2013**, 170(3), 690−709.

51 Hyakutake, M.; Tomizawa, S.; Sugahara, I.; Murata, E.; Mizuno, K.; Abe, H.; Tsuge, T. Carboxy-terminal modification of polyhydroxyalkanoate (PHA) *via* alcoholysis reaction catalyzed by class IV PHA synthase. *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, 117, 90−96.

52 Tan, H. T.; Lei, Y. M.; Chek, M. F.; He, M. Y.; Pow, K. C.; Gong, S. X.; Hao, Q.; Hakoshima, T.; Sudesh, K.; Liu, G. W. Engineering chimeric polyhydroxyalkanoate synthases for enhanced copolymerization of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyhexanoate): a promising biotechnological approach. *Bioresour. Technol.*, **2026**, 439, 133307.

53 Tsuge, T.; Saito, Y.; Narike, M.; Muneta, K.; Normi, Y. M.; Kikkawa, Y.; Hiraishi, T.; Doi, Y. Mutation effects of a conserved alanine (Ala510) in type I polyhydroxyalkanoate synthase from Ralstonia eutropha on polyester biosynthesis. *Macromol. Biosci.*, **2004**, 4(10), 963−970.

54 Matsumoto, K.; Takase, K.; Yamamoto, Y.; Doi, Y.; Taguchi, S. Chimeric enzyme composed of polyhydroxyalkanoate (PHA) synthases from Ralstonia eutropha and Aeromonas caviae enhances production of PHAs in recombinant Escherichia coli. *Biomacromolecules*, **2009**, 10(4), 682−685.

55 Yoshida, S.; Hiraga, K.; Takehana, T.; Taniguchi, I.; Yamaji, H.; Maeda, Y.; Toyohara, K.; Miyamoto, K.; Kimura, Y.; Oda, K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, **2016**, 351(6278), 1196−1199.

56 Chek, M. F.; Hiroe, A.; Hakoshima, T.; Sudesh, K.; Taguchi, S. PHA synthase (PhaC): interpreting the functions of bioplastic-producing enzyme from a structural perspective. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2019**, 103(3), 1131−1141.

57 周同. 聚羟基脂肪酸酯在生物医学领域的应用进展. 纺织科学研究, **2025**(3), 27−33.

58 祁莹莹, 贾丁柔, 张红蕾, 刘刚, 王冬梅. 一株聚羟基脂肪酸酯合成菌的筛选及鉴定. 微生物学通报, **2023**, 50(3), 881−893.

59 Li, M. Y.; Ma, Y. Y.; Zhang, X.; Zhang, L. Z.; Chen, X. Y.; Ye, J. W.; Chen, G. Q. Tailor-made polyhydroxyalkanoates by reconstructing Pseudomonas entomophila. *Adv. Mater.*, **2021**, 33(41), 2102766.

60 Cerrone, F.; Zhou, B. B.; Mouren, A.; Avérous, L.; Conroy, S.; Simpson, J. C.; O'Connor, K. E.; Narancic, T. Pseudomonas umsongensis GO16 as a platform for the *in vivo* synthesis of short and medium chain length polyhydroxyalkanoate blends. *Bioresour. Technol.*, **2023**, 387, 129668.

61 Furukawa, S.; Nakagawa, N.; Hachisuka, S. I.; Nakano, S.; Tomita, H.; Kikukawa, H.; Matsumoto, K. Creation of sequence-regulating polyhydroxyalkanoate (PHA) synthases with improved thermostability using a full consensus design for the biosynthesis of 2-hydroxyalkanoate-based PHA block copolymers. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 236, 111295.

62 Furutate, S.; Nakazaki, H.; Maejima, K.; Hiroe, A.; Abe, H.; Tsuge, T. Biosynthesis and characterization of novel polyhydroxyalkanoate copolymers consisting of 3-hydroxy-2-methylbutyrate and 3-hydroxyhexanoate. *J. Polym. Res.*, **2017**, 24(12), 221.

63 Wang, J. F.; Liu, S. J.; Huang, J. Q.; Cui, R.; Xu, Y. L.; Song, Z. L. Genetic engineering strategies for sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production from carbon-rich wastes. *Environ. Technol. Innov.*, **2023**, 30, 103069.

64 Motoyama, T.; Hiramatsu, N.; Asano, Y.; Nakano, S.; Ito, S. Protein sequence selection method that enables full consensus design of artificial l-threonine 3-dehydrogenases with unique enzymatic properties. *Biochemistry*, **2020**, 59(40), 3823−3833.

65 de María García-Paz, F.; Del Moral, S.; Morales-Arrieta, S.; Ayala, M.; Treviño-Quintanilla, L. G.; Olvera-Carranza, C. Multidomain chimeric enzymes as a promising alternative for biocatalysts improvement: a minireview. *Mol. Biol. Rep.*, **2024**, 51(1), 410.