

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.09.009

聚羟基脂肪酸酯/磷酸三钙复合材料的静电纺丝制备及性能

吴俊峰, 刘会雪

(黄河科技学院工学部, 郑州 450063)

摘要: 采用静电纺丝技术制备了不同三钙磷酸盐(TCP)含量的聚羟基脂肪酸酯(PHA)/TCP复合材料,系统探讨了TCP添加量对纤维直径、形貌、热力学性能及生物活性的影响。通过扫描电子显微镜和X射线衍射(XRD)分析结合差示扫描量热法,对TCP质量分数在0%至30%(相对于PHA)范围内的复合材料进行了表征。结果表明,没有添加TCP时,纤维直径均匀(约1.7 μm),表面光滑;随TCP质量分数增至25%,纤维直径增至最大值(约2.6 μm),但超过20%时均匀性下降,出现颗粒团聚。热力学分析显示,玻璃化转变温度从60.05 $^{\circ}\text{C}$ 降至55.79 $^{\circ}\text{C}$,冷结晶温度从60.0 $^{\circ}\text{C}$ 升至75.0 $^{\circ}\text{C}$,熔点从164.61 $^{\circ}\text{C}$ 升至166.25 $^{\circ}\text{C}$,结晶度从22.80%增至25.92%,而熔融焓从33.42 J/g降至26.60 J/g。XRD结果证实PHA与TCP仅为物理混合,未改变PHA晶型,TCP特征峰随含量增强,表明其作为成核剂作用。研究表明,TCP通过物理作用优化了复合材料的结晶度和力学性能,适量TCP(10%~20%质量分数)可平衡热力学性能和纤维形态,而过量TCP(30%)可能导致缺陷。细胞实验结果表明TCP用量的增加可显著提升PHA/TCP复合纤维膜的生物活性,其中30% TCP用量时更有利于骨髓间充质干细胞的黏附、增殖与伸展。

关键词: 聚羟基脂肪酸酯;磷酸三钙;静电纺丝;热力学性能;结晶性能

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)09-0065-07

Electrospinning preparation and performance of polyhydroxyalkanoate/tricalcium phosphate composites

WU Junfeng, LIU Huixue

(Faculty of Engineering, Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou 450063, China)

Abstract : Polyhydroxyalkanoate (PHA)/tricalcium phosphate(TCP) composites with different TCP contents were prepared by electrospinning technology, and the effects of TCP addition on fiber diameter, morphology, thermodynamic properties and biological activity were systematically investigated. The composites were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction (XRD), and differential scanning calorimetry across a TCP content range of 0% to 30% which compared to PHA. The results show that at 0% TCP, fibers exhibit uniform diameter of approximately 1.7 μm and smooth surfaces. As the mass fraction of TCP increases to 25%, the fiber diameter peak is approximately 2.6 μm , but fibers diameter uniformity decline beyond 20% of TCP with particle agglomeration observed. Thermodynamic analysis reveals a decrease in glass transition temperature from 60.05 $^{\circ}\text{C}$ to 55.79 $^{\circ}\text{C}$, an increase in cold crystallization temperature from 60.0 $^{\circ}\text{C}$ to 75.0 $^{\circ}\text{C}$, a rise in melting temperature from 164.61 $^{\circ}\text{C}$ to 166.25 $^{\circ}\text{C}$, an increase in crystallinity from 22.80% to 25.92%, and a decrease in melting enthalpy (ΔH_m) from 33.42 J/g to 26.60 J/g. XRD confirm that PHA and TCP form a physical mixture without altering PHA's crystal structure, with TCP characteristic peaks intensifying with content increasing, indicating its role as a nucleating agent. The study suggests that TCP enhances crystallinity and mechanical properties through physical interaction, with optimal performance at 10%-20% TCP, while excess TCP (30%) may introduce defects. The results of cell experiments show that an increase in TCP dosage can significantly enhance the biological activity of PHA/TCP composite fiber membranes, 30% TCP dosage is more conducive to the adhesion, proliferation, and extension of bone marrow mesenchymal stem cells.

Keywords : polyhydroxyalkanoates ; tricalcium phosphate ; electrospinning ; thermodynamic property ; crystallization performance

基金项目: 河南省高等学校精品在线开放课程项目(ZLG202104),河南省专创融合特色示范课程项目(ZLG202305)

通信作者: 吴俊峰,副教授,研究方向为结构分析与功能材料

收稿日期: 2025-07-19

引用格式: 吴俊峰,刘会雪.聚羟基脂肪酸酯/磷酸三钙复合材料的静电纺丝制备及性能[J].工程塑料应用,2025,53(9):65-71.

WU Junfeng, LIU Huixue. Electrospinning preparation and performance of polyhydroxyalkanoate/tricalcium phosphate composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(9): 65-71.

近年来,全球环境污染和能源危机问题日益严重,传统石油基塑料导致的“白色污染”以及资源短缺促使人们加速开发可降解材料^[1-3]。聚羟基脂肪酸酯(PHA)作为一种由微生物合成的生物可降解聚酯,因其优异的生物相容性、可降解性和环境友好性,在环境保护、生物医学和组织工程领域展现出巨大潜力^[4-7]。特别是在骨修复领域,PHA的降解产物可被人体吸收,避免了传统不可降解材料(如金属或陶瓷)长期植入可能引发的并发症^[8-9]。然而,纯PHA的力学强度较低,生物活性不足,限制了其在骨再生材料中的直接应用^[10-12]。为克服这些局限性,研究者尝试通过复合改性提升PHA的性能。磷酸三钙(TCP)是一种广泛应用于骨修复的生物活性陶瓷,具有优异的骨传导性和可降解性,能够促进骨细胞的附着和增殖^[13-14]。通过将TCP与PHA复合,可以在保留PHA生物相容性的同时,显著提高材料的力学性能和生物活性,为骨组织工程提供理想的支架材料^[15-16]。

静电纺丝技术是一种制备纳米纤维的有效方法,其制备的纤维具有高比表面积和多孔结构,有利于细胞附着、增殖和分化,是组织工程支架的理想制备技术^[17-20]。通过静电纺丝制备PHA/TCP复合材料,可以充分发挥两者的协同作用,开发出兼具生物相容性和生物活性的高性能骨修复材料。研究表明,PHA与生物陶瓷的复合能够显著改善材料的性能。例如,Wang等^[16]通过将 β -TCP与聚乳酸复合,制备了具有良好生物降解性及骨诱导功能的骨修复材料。Jung等^[15]研究了 β -TCP与 α -硫酸钙半水合物(α -CSH)的复合人工骨,发现其降解性能优于单一材料。然而,关于PHA与TCP复合材料的研究较少,尤其是通过静电纺丝技术制备的纳米纤维复合材料,其结构-功能关系尚未被系统探讨。笔者通过静电纺丝技术制备PHA/TCP复合材料,系统分析了TCP含量对复合材料热力学性能、晶体结构和纤维形态的影响,揭示“TCP分散-界面作用-宏观性能”的内在规律,为优化骨修复材料的设计提供理论依据和工艺指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PHA:薄膜级和纺丝级,分子量约100 000 g/mol,山东意可曼公司;

TCP:粒径1~2 μm ,纯度 $\geq 98\%$,自制;

二氯甲烷:分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器及设备

静电纺丝机:DFS-001,北京铠为信科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE,德国Bruker公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta-250,捷克FEI公司;

倒置荧光显微镜:DMIL,德国Leica公司。

1.3 试样制备

取5.4 g PHA溶于21 mL二氯甲烷中,搅拌至完全溶解后,加入9 mL DMF作为共溶剂,配制成18% (w/v)的PHA溶液。随后,按相对于PHA质量的0%,5%,10%,20%,25%,30%比例加入TCP粉末,磁力搅拌12 h以确保TCP均匀分散,制备成纺丝液。静电纺丝工艺参数如下:电压20 kV、推进速率2.0 mL/min、接收距离15 cm、环境温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度50%。纺丝过程中,纤维沉积于铝箔接收器上,所得纤维膜在真空干燥箱中于40 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥48 h,以去除残留溶剂。

1.4 测试与表征

纤维形态:通过SEM观察纤维的表面形貌和直径分布。样品在观察前喷金处理,加速电压15 kV。随机选取每组样品50根纤维,测量其直径并计算平均值和标准差。

热力学性能:采用DSC仪分析复合材料的玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_c)和熔点(T_m)。测试条件:样品质量5~10 mg,氮气氛围,升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围20~200 $^{\circ}\text{C}$,记录升温曲线。

晶体结构:利用XRD仪分析复合材料的晶体结构。测试条件:Cu K α 辐射($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),电压40 kV,电流40 mA,扫描范围10 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ (复合材料)或10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ (纯TCP),步长0.02 $^{\circ}$,扫描速度2 $^{\circ}/\text{min}$ 。

生物活性:取不同TCP用量的PHA/TCP复合纤维膜(直径10 mm圆片),经紫外线照射30 min完成灭菌后,放入Transwell培养系统上腔(24孔板)中。随后将0.5 mL含10%胎牛血清的完全培养基加入到上腔中,确保纤维膜被完全浸没。接着,将细胞浓度

为 1×10^5 个/mL的骨髓间充质干细胞(BMSCs)悬液加入 Transwell 系统的下腔,每个插入器对应加入 0.5 mL 该悬液。之后,把整个系统置于 37°C 、5% (体积分数) CO_2 的培养箱内进行培养,期间每 2~3 d 更换一次培养基。共培养 7 d 后,移除 Transwell,借助倒置荧光显微镜观察细胞状态并拍照记录。

2 结果与讨论

2.1 TCP 添加量对复合纤维直径和形貌的影响

静电纺丝技术是目前能够直接高效制备纳米级纤维的技术,适用于大多数高分子材料。由于纤维直径直接影响其性能(如力学强度、表面特性及生物相容性),纤维直径及其均匀性是静电纺丝过程的重要参数。在静电纺丝过程中,纺丝电压、溶液浓度、溶液黏度和导电性等参数均会对纤维直径和形貌产生显著影响。笔者制备了不同 TCP 含量的 PHA/TCP 复合材料,利用 SEM 观察纤维形貌,并随机选取 50 根纤维进行直径测量,计算平均直径,系统分析了 TCP 用量对纤维直径和形貌的影响。

2.1.1 纤维直径均匀性与 TCP 用量的关系

图 1 为不同 TCP 用量的 PHA/TCP 复合纤维的显微形貌。由图 1 可明显看出,TCP 加入量对 PHA/TCP 复合纤维的粗细均匀性产生了显著影响。当 TCP 质量分数为 0% 时,纤维直径的粗细均匀性最佳,纤维直径分布集中、表面光滑,纤维之间无明显

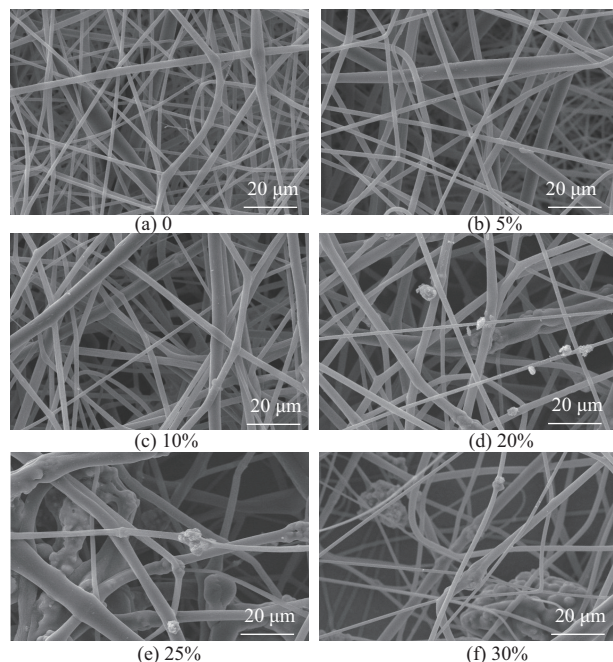


图 1 不同 TCP 用量的 PHA/TCP 复合纤维的显微形貌

Fig. 1 Microstructure of PHA/TCP composite fibers with different TCP contents

黏连或缺陷,显示出良好的纺丝稳定性。随着 TCP 用量增加,纤维的粗细均匀性逐渐下降。当 TCP 质量分数增至 20% 时,纤维表面仍较为均匀,但已开始出现轻微的不平整和颗粒状凸起。当 TCP 质量分数达到 30% 时,纤维粗细均匀性最差,纤维直径分布离散性显著增加,甚至出现粗细不均和部分断裂现象。这一现象可归因于纺丝溶液性质的变化,TCP 作为无机物与 PHA 混合后形成悬浮液,溶液的均匀性有所降低,TCP 颗粒的加入干扰了 PHA 高分子链在溶液中的缠结,导致溶液黏度下降,纺丝性能随之减弱。因此,随着 TCP 用量的增加,静电纺丝制备的 PHA/TCP 复合纤维的均匀性逐渐变差。

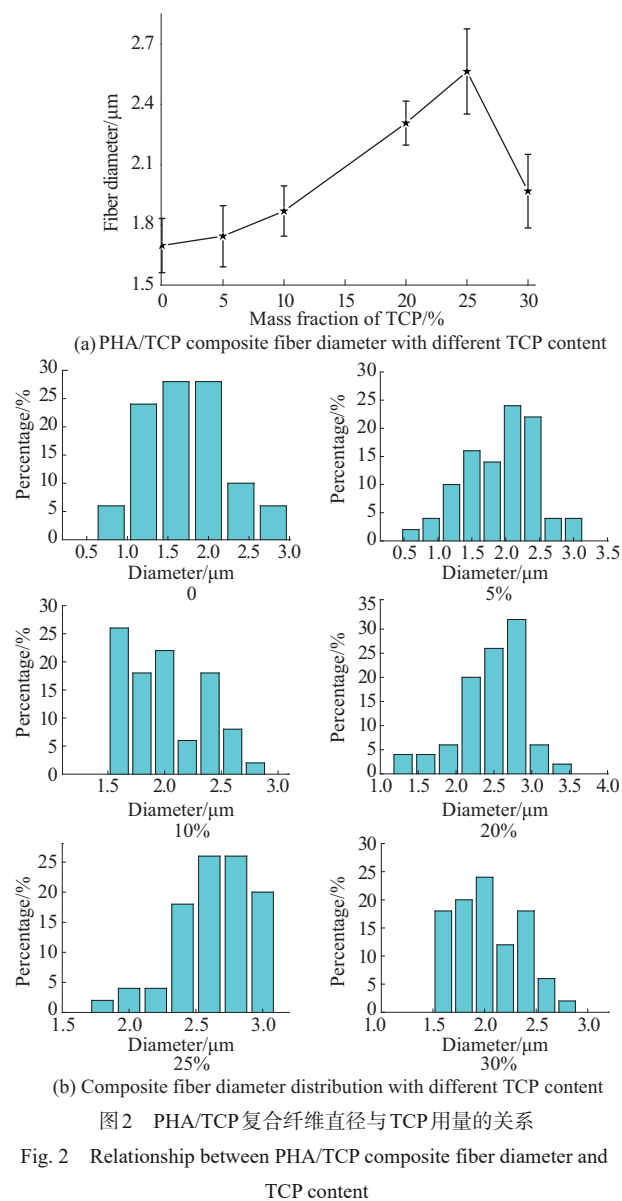


图 2 PHA/TCP 复合纤维直径与 TCP 用量的关系

Fig. 2 Relationship between PHA/TCP composite fiber diameter and TCP content

2.1.2 纤维直径与 TCP 用量的关系

图 2 为 PHA/TCP 复合纤维平均直径与 TCP 用

量的关系。由图2可知,当TCP质量分数为0时,纤维平均直径最小,约为 $1.7\ \mu\text{m}$ 。随着TCP用量的增加,纤维直径呈现先增大后减小的趋势。具体而言,当TCP质量分数从0增加至25%时,纤维平均直径逐渐增大,在TCP质量分数为25%时达到最大值,约为 $2.6\ \mu\text{m}$;当TCP质量分数进一步增至30%时,纤维直径略有减小,降至约 $2.0\ \mu\text{m}$ 。这一趋势与纺丝溶液的黏度和导电性变化密切相关,适量的TCP加入增加了溶液的浓度和黏度,在一定范围内黏度的增加有助于形成较粗的纤维。这是因为在静电纺丝过程中,溶液黏度较低时,电场力可能导致液滴分裂,无法形成连续纤维;而适当的黏度则能使溶液在电场作用下形成稳定的射流,从而制备出较粗且均匀的纤维。然而,当TCP质量分数过高(30%)时,溶液中TCP颗粒可能发生团聚,导致纺丝溶液的不稳定性增加,进而影响纤维的形成,使直径略有减小。

2.1.3 纤维形貌与TCP用量的关系

图3为不同TCP用量时PHA/TCP复合纤维的SEM照片。通过SEM观察,可以进一步分析TCP用量对PHA/TCP复合纤维形貌的影响。当TCP质量分数为0时,纤维表面光滑,直径分布均匀,平均直径在 $200\sim 400\ \text{nm}$ 之间。当TCP质量分数增加至20%时,纤维表面仍保持较好的光滑度,但已开始

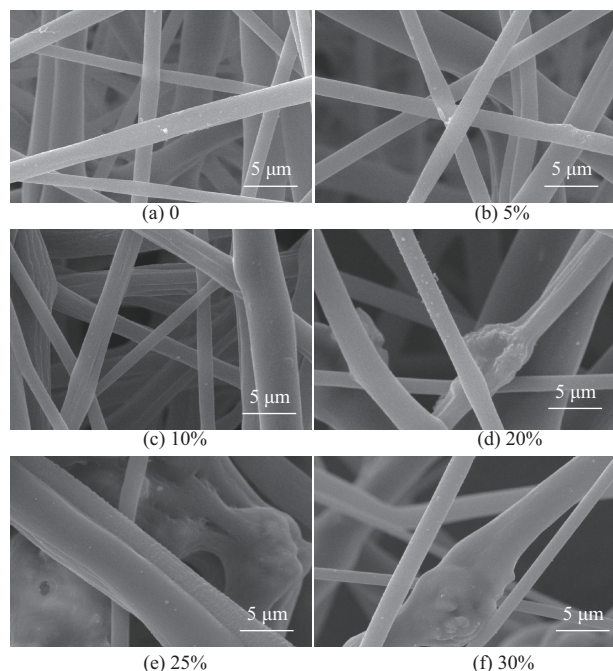


图3 不同TCP用量时PHA/TCP复合纤维SEM照片

Fig. 3 SEM photos of PHA/TCP composite fiber with different TCP contents

出现少量TCP颗粒的团聚现象,纤维直径略有增加,平均值约为 $400\ \text{nm}$ 。当TCP质量分数进一步增至25%和30%时,纤维形貌发生显著变化,均匀性明显下降,表面出现珠状结构和直径分布不均的现象。特别是在TCP质量分数为30%时,团聚现象尤为严重,纤维表面粗糙度显著增加,平均直径分布范围扩大。这种形貌变化可归因于纺丝液黏度和导电性的变化。适量的TCP(质量分数 $\leq 20\%$)能增加溶液黏度,有利于形成较粗且均匀的纤维;而过量的TCP(质量分数 $25\%\sim 30\%$)导致颗粒团聚,破坏纺丝稳定性,影响纤维质量。

2.2 热力学性能

图4为不同TCP用量时PHA/TCP复合材料DSC升温(升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$)曲线。图5为TCP用量与PHA材料 T_g 的关系曲线。DSC结果显示,纯PHA的 T_g 为 $60.05\ ^\circ\text{C}$,而TCP质量分数为30%时, T_g 降至 $55.79\ ^\circ\text{C}$,复合材料的 T_g 均低于纯PHA,且 T_g 随TCP含量的增加呈现递减趋势。这种现象可归因于:首先,TCP颗粒的加入可能增大了PHA基体中的自由体积,从而使相邻交联点之间的平均链长增加,降低了聚合物链段的运动阻力^[21];其次,TCP分

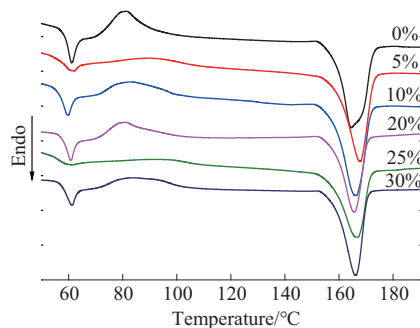


图4 不同TCP用量时PHA/TCP复合材料DSC升温曲线

Fig. 4 DSC temperature rise curves of PHA/TCP composites with different TCP contents

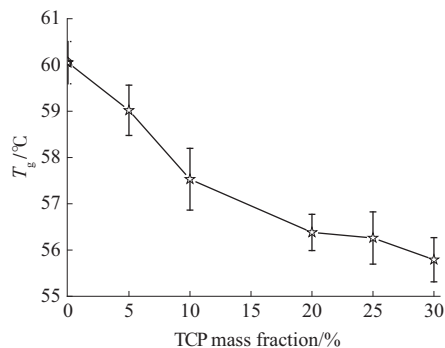


图5 TCP用量与PHA/TCP复合材料 T_g 的关系曲线

Fig. 5 Relationship curve between TCP contents and T_g of PHA/TCP composites

子可能在复合材料中起到外增塑剂的作用,与PHA聚合物链具有较强的亲和力,削弱了分子间作用力^[22]。这两种机制均导致 T_g 的降低。SEM结果同样显示出,随着TCP含量的增加,纤维表面的粗糙度和TCP颗粒的团聚现象逐渐加剧(图3),这表明复合材料的结构变得不那么致密,自由体积增大。

在冷结晶行为方面,纯PHA在DSC升温过程中表现出明显的冷结晶峰, T_c 为80.0°C。然而,随着TCP含量的增加,冷结晶峰的强度逐渐减弱,特别是TCP在5%和25%质量分数时,冷结晶峰几乎呈平缓趋势,这主要是由于复合材料在骤冷后,TCP的存在诱导了低温结晶过程。在本研究中,TCP的加入可能在电纺过程中促进了PHA的结晶,导致在DSC升温过程中,冷结晶现象减弱,这进一步证实了TCP作为成核剂的作用^[23]。

表1 PHA/TCP复合材料的热力学性能

Tab. 1 Thermodynamic properties of PHA/TCP composites

TCP mass fraction /%	T_g /°C	T_m /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	X_c /%
0	60.05	164.61	33.42	22.80
5	59.02	167.82	32.35	23.23
10	56.53	166.18	31.96	24.22
20	56.38	165.66	28.72	24.49
25	56.26	166.70	27.62	25.12
30	55.79	166.25	26.60	25.92

Notes: T_g is glass transition temperature; T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; X_c is relative crystallinity.

熔融行为方面,纯PHA的熔融峰为单峰, T_m 为164.61 °C,且熔融峰相对宽阔,表明其晶体结构取向和完整度较低。当TCP质量分数小于10%时,复合材料的熔融峰仍为单峰,但随着TCP质量分数增加至20%及以上,熔融峰转变为双峰,且高温区的峰变得更加尖锐, T_m 逐渐升高至166.25 °C。这一现象表明,TCP的加入促进了PHA/TCP复合材料内部的取向度和晶体完整度的提高,双熔融峰的出现可能源于TCP诱导的多种晶体相或层片结构的形成^[24]。此外,熔融焓(ΔH_m)随TCP含量增加呈现持续下降的趋势,从纯PHA的33.42 J/g降至30% TCP含量时的26.60 J/g,这可能与TCP颗粒在高含量下引起的晶体缺陷有关。

值得注意的是,尽管 ΔH_m 随TCP含量增加而降低,复合材料的结晶度(X_c)却呈现出逐渐增大的趋势,从纯PHA的22.80%增至30% TCP含量时的25.92%,说明TCP作为成核剂有效促进了PHA的结

晶过程,尽管高TCP含量可能导致晶体结构的某些缺陷,但整体结晶度仍得以提高。总的来说,TCP含量的增加对PHA/TCP复合材料的热力学性能产生了显著影响。 T_g 随TCP含量增加而降低, T_c 和 T_m 随TCP含量增加而升高,结晶度逐渐增大,这些变化可归因于TCP作为成核剂和增塑剂的双重作用。适量的TCP(质量分数为10%~20%)能够有效提高复合材料的结晶度和力学性能,而过量的TCP(质量分数为30%)可能导致晶体缺陷和纤维形貌的恶化。因此,在实际应用中,需优化TCP含量以平衡热力学性能和微观结构。

2.3 结晶性能

PHA作为一种热塑性聚酯,其XRD谱图具有明显的特征峰($2\theta=16.64^\circ$)^[20]。图6为不同TCP用量的PHA/TCP复合材料的XRD谱图。由图6可知,PHA/TCP复合材料的特征峰位置与纯PHA一致,表明TCP的加入未改变PHA的晶型结构;此外,随着TCP含量的增加,PHA的峰强度保持相对稳定,未出现显著变化,未观察到新的衍射峰,表明PHA与TCP之间仅为物理混合,未发生化学反应或形成新的晶相。这主要是由于PHA与TCP之间仅存在物理作用力,如范德华力或氢键,而非化学键合,表明TCP的加入并未破坏PHA的晶体结构,而是以物理填料的形式存在于复合材料中。

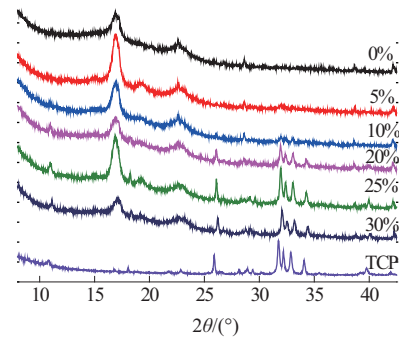


图6 不同TCP用量的PHA/TCP复合材料的XRD谱图

Fig. 6 XRD spectra of PHA/TCP composites with different TCP contents

从图6还可以看出,当TCP质量分数为5%和10%时,XRD图谱中未显示明显的TCP特征峰;当TCP质量分数达到20%时,在 $2\theta=26^\circ$ 及 $30^\circ\sim35^\circ$ 范围内开始能够清晰观察到TCP的特征衍射峰^[25]。随着TCP含量进一步增加,TCP特征峰的强度逐渐增强。这一趋势表明,在静电纺丝过程中,PHA的晶体结构未受破坏,复合材料保留了PHA和TCP各自的

结晶特性。在低TCP含量时,PHA能够将TCP颗粒完全包裹,导致TCP的特征峰在XRD图谱中不明显;而当TCP含量增加时,PHA无法完全包裹TCP颗粒,TCP的晶体特性逐渐显现。这种物理分布特性对复合材料的性能增强具有重要作用,尤其是在高TCP含量下,TCP的存在可能进一步提升材料的生物活性。

2.4 生物活性

通过Transwell共培养系统探究了不同TCP用量的PHA/TCP复合纤维膜对骨髓间充质干细胞(BMSCs)生长状态的影响,如图7所示。由图7可知,TCP质量分数为0%时,细胞密度较低且形态不够伸展,而随着TCP质量分数从5%增至30%,细胞密度呈明显上升趋势,伸展程度也显著增加,在30%时细胞密度较高且伸展状态良好。细胞实验结果表明TCP用量对PHA/TCP复合纤维膜的生物活性有显著影响,作为生物活性陶瓷材料,TCP能为细胞提供良好的黏附位点和生长环境,其含量增加使复合纤维膜表面生物活性位点增多,有利于BMSCs黏附、增殖和伸展,同时可能促进细胞外基质分泌沉积并调节细胞信号通路,进而提升细胞生长状态,这为PHA/TCP复合纤维膜在组织工程领域的应用提供了重要实验依据。

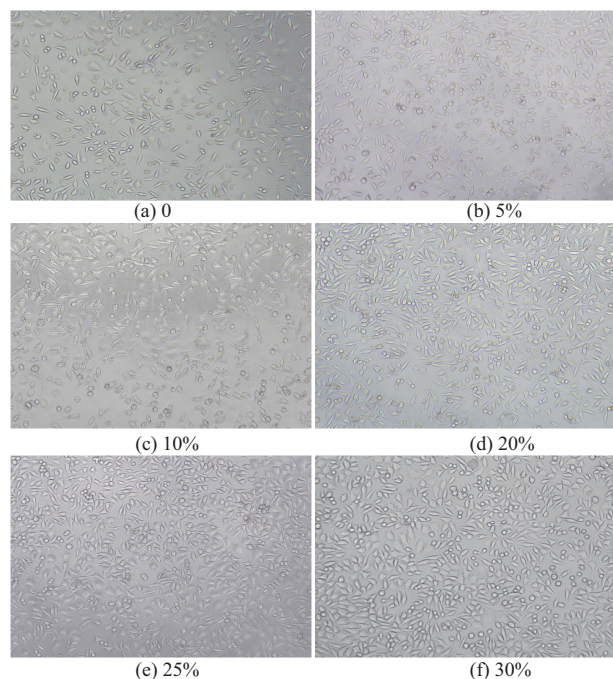


图7 TCP用量对PHA/TCP复合纤维生物活性的影响

Fig. 7 Effect of TCP contents on bioactivity of PHA/TCP composite fibers

3 结论

(1) TCP含量显著影响PHA复合材料的微观结

构和热学特性,纤维均匀性随TCP增加而下降,表面出现团聚现象。

(2)随TCP含量增加,PHA复合材料热力学性能表现出 T_g 降低、 X_c 提升及 ΔH_m 下降的趋势。

(3) XRD分析证实PHA与TCP仅为物理混合,TCP作为成核剂促进了PHA材料结晶。

(4) TCP用量的增加可显著提升PHA/TCP复合纤维膜的生物活性,有利于BMSCs的黏附、增殖与伸展。

参考文献

- [1] GREGORY D A, TAYLOR C S, FRICKER A T R, et al. Polyhydroxyalkanoates and their advances for biomedical applications[J]. Trends in Molecular Medicine, 2022, 28(4):331–342.
- [2] ZHOU L, ZHANG Z, SHI C X, et al. Chemically circular, mechanically tough, and melt-processable polyhydroxyalkanoates[J]. Science, 2023, 380(6 640):64–69.
- [3] WESTLIE A H, QUINN E C, PARKER C R, et al. Synthetic biodegradable polyhydroxyalkanoates (PHAs): Recent advances and future challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 134. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2022.101608.
- [4] KUMAR V, SEHGAL R, GUPTA R. Blends and composites of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and their applications[J]. European Polymer Journal, 2021, 161. DOI: 10.1016/j.eurpolymj. 2021. 110824.
- [5] ZHOU W, BERGSMA S, COLPA D I, et al. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) synthesis and degradation by microbes and applications towards a circular economy[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 341. DOI:10.1016/j.jenvman.2023.118033.
- [6] 林锦辉, 司君栋, 张琰. PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜的制备及性能[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4):347–355.
LIN Jinhui, SI Jundong, ZHANG Yan. Preparation and properties of pbst/pha/lignin ternary composite films[J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4):347–355.
- [7] 吴俊峰, 杨慎宇. 聚羟基脂肪酸酯/氧化石墨烯复合材料的制备及性能表征[J]. 中国塑料, 2024, 38(10):43–47.
WU Junfeng, YANG Shenyu. Preparation and performance characterizations of polyhydroxyalkanoate/graphene oxide composites[J]. China Plastics, 2024, 38(10):43–47.
- [8] DALTON B, BHAGABATI P, DE MICCO J, et al. A review on biological synthesis of the biodegradable polymers polyhydroxyalkanoates and the development of multiple applications[J]. Catalysts, 2022, 12(3). DOI:10.3390/catal12030319.
- [9] 周同. 聚羟基脂肪酸酯在生物医学领域的应用进展[J]. 纺织科学研究, 2025, 36(5): 27–33.
ZHOU Tong. Recent advances in polyhydroxyalkanoates for biomedical applications[J]. Textile Science Research, 2025, 36(5): 27–33.
- [10] ALI RAZA Z, ABID S, BANAT I M. Polyhydroxyalkanoates:

- Characteristics, production, recent developments and applications [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 45–56.
- [11] 郭建飞,王丙龙,刘宇,等. 功能化聚羟基脂肪酸酯微球的制备及其抗菌、促成骨分化功能评价[J]. *中国修复重建外科杂志*, 2023, 37(8):929–936.
- WU Jianfei, WANG Binglong, LIU Yu, et al. Preparation of functional polyhydroxyalkanoate microspheres and their antibacterial activity and osteogenic effect evaluation[J]. *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*, 2023, 37(8):929–936.
- [12] 魏岱旭,谭友果. 聚羟基脂肪酸酯医用器件在骨科领域应用的研究进展[J]. *中国修复重建外科杂志*, 2023, 37(8):909–917.
- WEI Daixu, TAN Youguo. Research progress on medical devices of polyhydroxyalkanoate in orthopedics[J]. *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*, 2023, 37(8):909–917.
- [13] 李焕玺,单兴宇,王宏达,等. 具有免疫调控性能的改性 β -磷酸三钙复合材料研究进展[J]. *中国修复重建外科杂志*, 2025, 39(4):511–517.
- LI Huanxi, SHAN Xingyu, WANG Hongda, et al. Research progress on strontium modified β -tricalcium phosphate composite biomaterials with immune regulatory properties[J]. *Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery*, 2025, 39(4): 511–517.
- [14] 谢雨朦,卢霄,张屹得,等. 一种可注射骨修复材料 β -磷酸三钙/胶原的制备及其性能[J/OL]. *复合材料学报*, 2025: 1–11. (2025-02-11). [http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx? filename=FUHE20250208002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ](http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx?filename=FUHE20250208002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ).
- XIE Yumeng, LU Xiao, ZHANG Yide, et al. Preparation and properties of an injectable bone repair material β -tricalcium phosphate/collagen[J/OL]. *China Industrial Economics*, 2025: 1–11. (2025-02-11). <http://kns.cnki.net/KCMS/detail/detail.aspx? filename=FUHE20250208002&dbname=CJFD&dbcode=CJFQ>.
- [15] JUNG J W, KIM D S, LEE J K, et al. Advanced α -CSH/ β -TCP-based injectable paste with magnesium hydroxide and vitamin D-incorporated PLGA microspheres for bone repair[J]. *Materials Today Advances*, 2023, 20. DOI:10.1016/j.mtadv.2023.100447.
- [16] WANG W Z, LIU P, ZHANG B Q, et al. Fused deposition modeling printed PLA/nano β -TCP composite bone tissue engineering scaffolds for promoting osteogenic induction function[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2023, 18:5 815–5 830.
- [17] 黄启航,王航,王耀钟,等. 静电纺丝纳米纤维在颌面部组织修复中的应用[J]. *国际口腔医学杂志*, 2025(4):526–533.
- HUANG Qihang, WANG Hang, WANG Yaozhong, et al. Application of electrospun nanofibers in maxillofacial tissue repair[J]. *International Journal of Stomatology*, 2025(4):526–533.
- [18] 邝宏亮,朱炳祺. 多糖在皮肤组织工程支架的应用及研究进展[J]. *山东化工*, 2025, 54(7):98–102.
- KUANG Hongliang, ZHU Bingqi. Application and research progress of polysaccharides in skin tissue engineering scaffolds[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(7):98–102.
- [19] 邹祺名,吴振,崔宁,等. 壳聚糖基抗菌纤维的制备及应用研究[J]. *化学学报*, 2025, 83(3):287–298.
- ZOU Qiming, WU Zhen, CUI Ning, et al. Research progress in the preparation and application of chitosan-based antimicrobial fiber materials[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2025, 83(3):287–298.
- [20] 曾蓉,钟懿超,那兵,等. 静电纺丝取向纳米纤维的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2024, 52(S2):382–386.
- ZENG Rong, ZHONG Yichao, NA Bing, et al. Research progress of aligned nanofibers by electrospinning[J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(S2):382–386.
- [21] 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[J]. *Polymers*, 2023, 15(18). DOI:10.3390/polym15183746.
- [22] XU P W, ZHANG C, QI G P, et al. Morphology and crystallization kinetics of regime transition for biosynthesized polyhydroxyalkanoate[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(4). DOI: 10.1007/s10965-022-02962-2.
- [23] 赵娜,张田瑶,陈和春,等. 成核剂磷酸三钙对左旋乳酸乙醇酸无规共聚物结晶度、力学性能和降解性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(5):91–98.
- ZHAO Na, ZHANG Tianyao, CHEN Hechun, et al. Effect of nucleating agent tricalcium phosphate on degree of crystallinity, mechanical properties and degradation properties of poly(L-lactide-co-glycolide) [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(5):91–98.
- [24] MONDOL A, UNIVERSITY T M, et al. Investigation of crystallization kinetics in polyhydroxyalkanoates through hyperthermal cycles[J]. *ACS Polymers Au*, 2025. DOI: 10.1021/acspolymer-sau.5c00026.
- [25] MIAO Q J, YANG X P, DIAO J J, et al. 3D printed strontium-doped calcium phosphate ceramic scaffold enhances early angiogenesis and promotes bone repair through the regulation of macrophage polarization[J]. *Materials Today Bio*, 2023, 23. DOI: 10.1016/j.mtbio.2023.100871.