

高强度聚(R-3-羟基丁酸酯-co-R-3-羟基己酸酯)纤维的制备 及其力学性能的调节*

叶海木¹ 章 越¹ 徐 军^{1**} 郭宝华¹ 吴 琼² 陈国强²

(¹清华大学化工系 北京 100084) (²清华大学生命科学学院 北京 100084)

摘 要 通过优化聚(R-3-羟基丁酸酯-co-R-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)原纤维的制备工艺,采用较低的挤出温度,极大加快了原纤维的结晶速率,缩短了后续加工所需时间.随后通过“等温结晶-拉伸-固定长度退火”的方法制备了力学性能优异的 PHBHHx 纤维,纤维平均拉伸强度达 262 MPa,断裂伸长率大于 120%.利用二维 X 射线衍射和拉曼光谱研究了纤维的晶体结构,结果表明高强度的 PHBHHx 纤维中晶区和非晶区的分子链都具有很好的取向性,并且纤维中没有形成 β 晶结构.进一步研究发现通过改变退火工艺,可以很方便地调节纤维的力学性能,使得 PHBHHx 材料可以广泛应用于不同的领域.

关键词 聚(R-3-羟基丁酸酯-co-R-3-羟基己酸酯), 纤维, 加工工艺, 力学性能

聚羟基烷酸酯是通过细菌发酵合成的一类生物聚酯,由于它较好的物理性质,和优越的生物可降解性与相容性,已经成为医用高分子材料的重要研究方向,在生物组织工程领域具有较广泛的应用^[1-3].研究制备这类聚酯材料的高强度纤维^[4,5],并通过控制其结构获得不同的力学性能的材料,使其适应于不同的方向,如钓鱼线、医用缝合线和人造血管等方面,具有非常大的经济和社会价值.

目前为止已经有一些研究小组报道了聚(R-3-羟基丁酸酯)(PHB)和聚(R-3-羟基丁酸酯-co-R-3-聚羟基戊酸酯)(PHBV)的纤维制备及结构研究.Yamamoto 与其合作者通过熔体纺丝和后期冷拉的方法制备了 PHBV 的高强度纤维并对其结构进行了表征^[6-8].Gordeye 等通过凝胶纺丝制备了 PHB 纤维^[9];Schmack 等则通过高速熔体纺丝和拉伸制备了断裂强度达 330 MPa 的 PHB 纤维^[10].接着,Iwata 与其合作者在 PHB 和 PHBV 的纤维制备工艺和结构上开展了系统的工作,并指出了纤维力学性质的大幅提高不仅由于分子链拉伸取向,更是由于形成了 β 晶的结构^[11-13].与 PHB 及 PHBV 相比,聚(R-3-羟基丁酸酯-co-R-3-羟基己酸酯)(PHBHHx)具有更好的柔性和耐老化性^[14].但由于其较慢的结晶速率,给制备高强

度纤维带来了困难.最近 Ding 等报道 PHBHHx 原纤维在冰水浴中结晶 5 h 后,在室温下再进行拉伸获得了拉伸强度为 100 MPa 的 PHBHHx 纤维^[15].

本文通过低温挤出和拉伸加快了 PHBHHx 原纤维的结晶速率,制备了拉伸强度大于 250 MPa 的弹性 PHBHHx 纤维,并对其结晶结构进行了研究.在此基础上通过改变退火工艺,可以很方便地调节纤维的力学性能,使得 PHBHHx 材料可以广泛应用于各领域.

1 实验部分

1.1 原料与样品制备

PHBHHx 通过微生物发酵法获得,重均分子量 $M_w = 3.46 \times 10^5$,数均分子量 $M_n = 2.84 \times 10^5$,HHx 的含量为 12 mol%,由差示扫描量热仪(DSC)测量的熔点 $T_m = 98.6^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度 $T_g = -5^\circ\text{C}$.

PHBHHx 原始纤维通过毛细管流变仪(RH2000,英国 Rosand 公司)进行制备,毛细管直径为 1 mm,长径比为 16:1,剪切速率为 60 s^{-1} .纤维的拉伸过程在自制的小型拉伸机上进行,拉伸速率为 5 mm/s.

* 2012-04-16 收稿,2012-06-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974060)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:jun-xu@tsinghua.edu.cn

1.2 样品的表征与测试

纤维的拉伸强度和断裂伸长率在台湾高铁的 GT-TS2000 型号电子万能试验机上进行测试. 夹具间距为 50 mm, 测试速率为 100 mm/min. 所有制备的纤维都在室温下存放一周后再进行测试.

红外光谱采用 Nicolet-560 傅利叶红光光谱仪连续 32 次采集信号的平均值, 采用衰减全反射 (ATR) 模式.

纤维的黏弹性采用 TA 公司的 DMA-2980 型动态黏弹谱仪进行测试. 测试夹具间距为 20 mm, 振动频率为 1 Hz, 振幅为 30 μm , 测试温度区间为 -50°C 至 100°C , 升温速率为 2 K/min.

二维广角 X 射线衍射采用 Rigaku 公司的 R-Axis Spider 仪器在室温下进行测试. 以钼为靶材料, X 射线波长为 0.0708 nm, 扫面区域直径为 300 μm .

拉曼光谱采用 Renishaw 公司的 RM-2000 微区拉曼光谱仪, 激光波长为 633 nm, 工作在样品上的功率为 4.7 mW. 拉曼光谱为 6 次背散射信号的累积叠加, 每次 30 s.

2 结果与讨论

2.1 选择加速原纤维结晶速率的条件

结晶慢是 PHBHHx 加工过程中一个直接影响加工效率的因素. 因此如何加速其结晶过程是首先需要解决的问题. 通常对聚合物熔体进行剪切可以加快其结晶速率, 但是实验发现不同的剪切速率对制备的 PHBHHx 原纤维的结晶速率影响不大. 因此考虑把加工温度降低到一定程度, 使挤出的熔体中含有一定量的 PHBHHx 晶核, 这可以起到自成核的作用, 同时降温也增强了材料的熔体记忆效应, 这两种效应均能提高材料的结晶速率. 图 1 为制备的 PHBHHx 原纤维在室温下放置时, 与结晶相关的红外吸收光谱中 1230 cm^{-1} 位置吸收峰的信号强度随时间的变化情况, 来反映其结晶度随时间的变化^[16], 即结晶速率. 120°C 挤出制备的 PHBHHx 原纤维的结晶速率相对于 150°C 挤出的原纤维有数量级的提高. 120°C 挤出温度制备的纤维在 20°C 下放置 12 min 后的相对结晶度就可以达到了 50%, 而 150°C 温度制备的

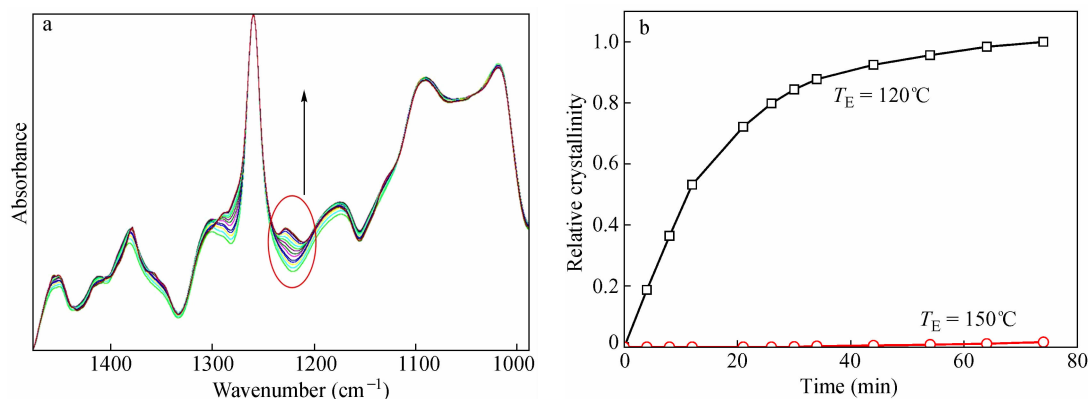


Fig. 1 (a) *in situ* FTIR measurement of the 1230 cm^{-1} band absorption intensity of PHBHHx fiber extruded at 120°C with increasing on time at room temperature, and (b) increase of the relative degree of crystallinity of PHBHHx fiber extruded at 120°C and 150°C with time at room temperature

纤维基本上还处于无定型状态. 同时力学性能测试表明 120°C 至 150°C 之间的加工温度获得的原纤维拉伸强度都基本保持在 13 MPa 附近. 因此将原纤维的熔融挤出温度定为 120°C , 可以大大缩短纤维结晶的时间.

2.2 拉伸制备高强度的 PHBHHx 纤维

拉伸工艺对于制备的纤维力学性能有着直接的影响. 对于 PHB 和 PHBV 文献中报道有“直接一步拉伸法”, “冷结晶后一步拉伸法”, 以及“两

步拉伸法”等^[13]. 对于 PHBHHx 由于其结晶能力差, 刚挤出的原纤维拉伸前需要结晶一段时间来提供适合的初始强度, 然后再进行拉伸等后续加工.

这里利用“等温结晶-拉伸-固定长度退火”的方法来制备高强度 PHBHHx 纤维. 首先将刚制备出来的原纤维在 38°C 等温结晶 5 min, 然后对原纤维进行适当倍数的拉伸, 接着将纤维两端保持固定长度, 在 70°C 进行退火处理 3 h. 拉伸强度的

测试结果显示,这种处理方法可以大幅度提高纤维的拉伸强度,如图 2 所示. 拉伸比为 8 倍的纤维平均强度可以提高到 150 MPa,为原纤维强度的 11 倍;拉伸比为 16 的纤维平均强度可以提高到 262 MPa,为原纤维强度的 20 倍. 同时纤维的断裂伸长率保持在 100% 以上. 通过调节不同的拉伸比就可以获得不同拉伸强度的 PHBHHx 纤维,可应用到不同断裂强度需求的生物组织工程领域.

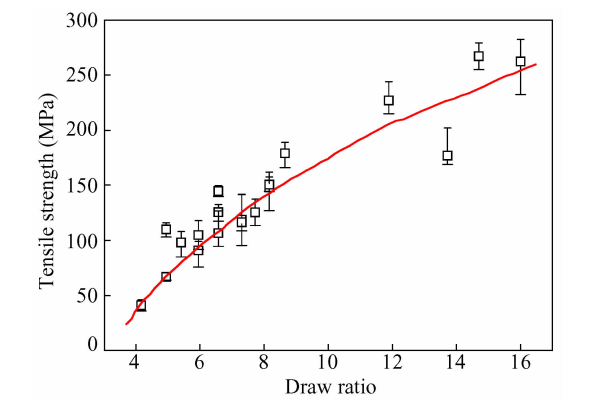


Fig. 2 Variation of the tensile strength of PHBHHx fiber after processing with different draw ratios

图 3 为“等温结晶-拉伸-固定长度退火”方法制备的经 16 倍拉伸的高强度纤维与原纤维的应力-应变曲线的对比. PHBHHx 原纤维表现出常见的塑性材料的应力应变行为,其杨氏模量为 198 MPa,屈服强度为 13 MPa. 而高强度 PHBHHx 纤维表现出不一样的变形过程,整个过程有 3 个典型的阶段: I 阶段,与原纤维一样,发生弹性形变,杨氏模量为 204 MPa,拉伸应力达到 13 MPa 左右,与原纤维一致,这个区间内拉伸时,片晶结构间的无定形区发生形变;应变增大到 30% 以后,

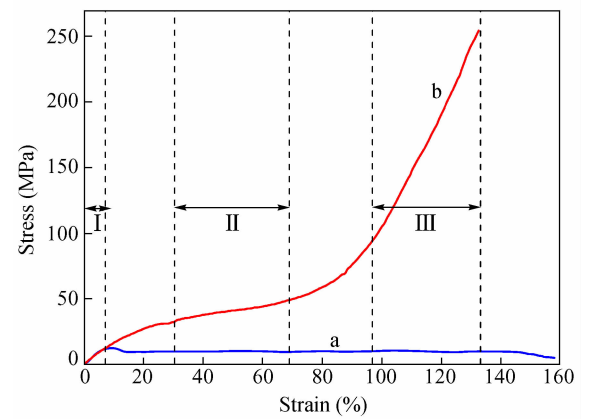


Fig. 3 Typical stress-strain curves of (a) original PHBHHx fiber and (b) fiber after processing

材料进入 II 阶段的形变,这时的杨氏模量为 30 MPa,这个情况下纤维中的片晶发生滑移,拉伸应力增到 50 MPa 左右;进一步当纤维拉伸应变超过 100% 时,材料进入 III 阶段,这个区间材料表现出非常明显的应变硬化行为,纤维的杨氏模量达到 453 MPa,这是由于纤维内部发生拉伸诱导的更完善高取向结晶,使得纤维的拉伸断裂强度提高到 250 MPa 以上. 并且用小型拉伸仪测试的高强度纤维在 20% 应变下的回复系数 R 大于 90%,即纤维表现出很好的硬弹性,回复系数的计算公式如下:

$$R = \frac{L_{\max} - L_r}{L_{\max} - L_0} \times 100\%$$

其中 $L_{\max}$ 为应变 20% 时纤维的长度, L_r 为释放外力后纤维的长度, L_0 为纤维的原始长度.

2.3 高拉伸强度纤维中的结晶结构

聚合物的机械性能与其结晶结构有着密切的关系,因此揭示高强度 PHBHHx 纤维的微观结构对于指导制备和改善其性能有着重要的意义. 图 4 为 PHBHHx 原纤维与经过“等温结晶-拉伸-固定长度退火”法制备的纤维的二维 X 射线衍射图. 相比于原纤维,加工后的纤维具有很高的取向性,并且其在衍射图的赤道线上仅出现 α 晶型的 (020) 和 (110) 晶面对应的衍射点,未出现 Schmack 等^[10] 和 Iwata 等^[11-13] 在 PHB 及 PHBV 高强度纤维中观察到的 β 晶型的 (100) 晶面的衍射点. 同样,利用 WAXD 测量仅经过“等温结晶-拉伸”的纤维,结果也表明仅存在 α 晶型. Antipov 等人在制备低结晶度 PHB 共聚物(低于 20%)的高拉伸比纤维时也发现其中形成 β 晶型,且制备的纤维的最大拉伸强度仅为 82 MPa^[17]. 这些结果与本研究中的 PHBHHx 纤维不同,HHx 含量为 12 mol% 的高强度弹性 PHBHHx 纤维中并没有形成 β 晶型,这是一个特殊的现象.

图 5 为高强度 PHBHHx 纤维的平行于纤维拉伸方向、垂直于纤维拉伸方向的微区偏振拉曼谱图以及未拉伸纤维的微区拉曼谱图. 在垂直于纤维拉伸方向上与未拉伸原纤维的拉曼信号基本一致,而平行于拉伸方向上的信号强度大幅降低. 1726 cm^{-1} 处的吸收峰是对应晶区中 C=O 伸缩振动^[18,19],平行方向上的信号远低于垂直方向,表明 C=O 的方向基本垂直于纤维的拉伸方向. 1058 和 1101 cm^{-1} 分别对应 PHBHHx 分子主链上 C—O 伸缩振动和 C—O—C 上的对称伸缩振

动^[18,19],由于 C—O 的伸缩振动在平行和垂直偏振检测的拉曼曲线中的信号强度基本一致,表明了测试时的样品扫描面积是一致的. 而 1101 cm^{-1} 的吸收信号在平行于纤维拉伸方向的微区偏振拉曼谱与普通的微区拉曼谱一致,在垂直于纤维拉伸方向的微区偏振拉曼谱消失,即 C—O—C 是平行于纤维拉伸方向. 这些结果表明高强度纤维中的 PHBHHx 分子链沿纤维的拉伸方向取向.

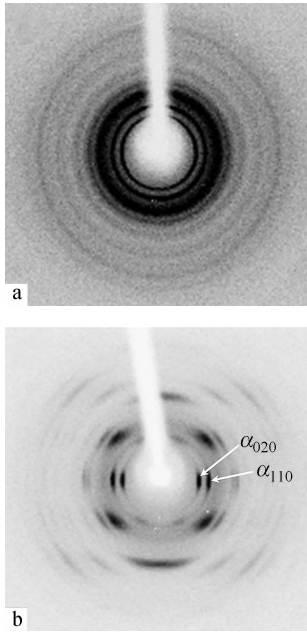


Fig. 4 Two-dimensional X-ray diffraction patterns of (a) original PHBHHx fiber and (b) fiber after processing

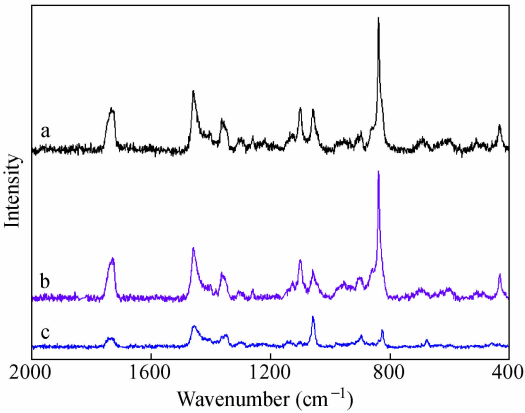


Fig. 5 (a) Raman spectrum of original fiber, (b) polarized Raman spectrum vertical to the fiber stretching direction, and (c) polarized Raman spectrum parallel to the fiber stretching direction

2.4 不同力学性能纤维的制备

首先研究固定纤维两端退火处理对纤维的增

强作用,将拉伸后经过退火和未经过退火的纤维进行 DMA 的测试,结果如图 6 所示. 经过 70℃ 退火的 PHBHHx 纤维在玻璃化温度以下区间与未退火样品相比较,储能模量 G' 提高了约 10%;在玻璃化温度以上则有更明显的提高,如在 30℃ 时 G' 提高了 1 倍,在 40℃ 时 G' 提高了近 5 倍. 通过定向拉伸使得经过等温结晶的 PHBHHx 纤维在外力作用下发生结晶结构连续的塑性形变,形成高度各向异性的纤维结构;而通过固定两端退火处理,可以让纤维中的结晶结构更完善,使得分子链在外力作用方向上的取向被固定住,从而达到自增强作用,获得高强度的 PHBHHx 纤维.

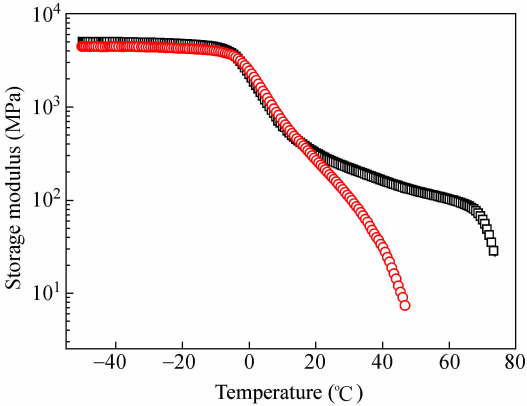


Fig. 6 The DMA curves of PHBHHx after processing The circular and rectangular data points are of fibers before and after annealing at 70℃ with fixed ends, respectively.

进一步调节纤维退火的温度及在退火时是否固定两端来获取不同力学性能的 PHBHHx 纤维. 图 7 为经过 38℃ 等温结晶 5 min 后,拉伸比为 8 的纤维进行不同退火过程后的应力-应变曲线. (a) 为未固定长度纤维,在 25℃ 退火后的拉伸曲线,拉伸初始阶段发生弹性形变,屈服强度为 25 MPa,之后进入片晶滑移区,当应变大于 100% 之后发生应变硬化现象,类似于常见的塑性材料性质;(b) 为固定纤维长度,在 25℃ 下进行退火后的纤维拉伸曲线,整个过程与未退火时类似,但屈服强度和断裂强度稍有增加;(c) 为在 70℃ 下固定纤维两端进行退火后的纤维拉伸曲线,纤维的屈服强度和断裂强度都有明显的增加,并且断裂伸长率下降,屈服后的片晶滑移区的模量增至 25.5 MPa,并且应变硬化后很快断裂;(d) 为将纤维拉伸到 100% 应变,固定纤维两端,在 25℃ 下进行退火后的纤维拉伸曲线,由于应变的存在使得纤维中的无定形区有较高的取向,晶体结构较完

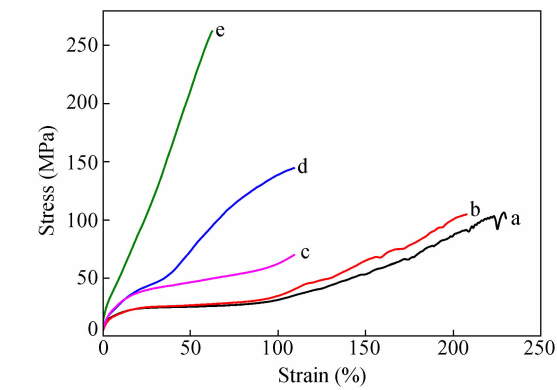


Fig. 7 Stress-strain curves of PHBHHx fibers with different annealing processes: (a) annealed at 25℃ with free ends, (b) annealed at 25℃ with fixed ends, no strain and (c) annealed at 70℃ with fixed ends, no strain, (d) annealed at 25℃ with fixed ends, 100% strain, (e) annealed at 70℃ with fixed ends, 100% strain

Table 1 Mechanical properties of different fiber samples				
No.	Modulus in lamellar slip region(MPa)	Modulus in strain hardening region(MPa)	Strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
(a)	6.4 ± 1.8	57.1 ± 9.3	102	230
(b)	9.3 ± 2.4	65.9 ± 7.8	105	207
(c)	25.5 ± 0.4	—	70.2	109
(d)	76.4 ± 13.4	134 ± 28	145	109
(e)	—	419 ± 26	262	63

础. 通过拉伸阶段,使等温过程形成的小晶体进行取向化,同时拉伸也促进了结晶,使结晶度提高,纤维拉伸强度增大,此时的纤维在拉伸过程中表现为常见的塑性材料性质,拉伸曲线如(a)样品所示. 在退火过程中,保持纤维零应变,则会使晶区进一步完善,材料的力学性能进一步提高,如(b)和(c)样品所示,无定型区的分子链结构由于受到晶区的限制,更沿拉伸方向取向化了. 当在退火过程中,保持纤维应变处于100%,此时在达到100%应变时发生滑移的片晶形成更完善的晶体结构,同时无定型区的分子链基本完全取向,且被固定下来,纤维表现出非常高的杨氏模量和拉伸强度,在拉伸过程中发生片晶滑移后,无法进一步结晶,断裂伸长率有所下降,如(d)和(e)样品所示. 在偏振拉曼光谱中的信号也显示了无定型区和结晶区的分子链都是沿拉伸方向高度取向的. 不同退火工艺退火获得的纤维断裂伸长率不同,原因很可能是无定形区链段松弛后的构象不同. 两端不固定时退火,无定形区构象充分松弛,其构象接近无规线团,获得的纤维强度低但是断裂伸长率高;固定两端退火时,初始应变越大,无定形

善,相比于退火前的纤维,屈服强度和断裂强度都增加,并且应力-应变曲线也表现出3个变化阶段,但断裂伸长率有显著下降;(e)为将纤维在处于100%应变,在70℃下进行退火后的纤维拉伸曲线,杨氏模量和断裂强度进一步增加,屈服平台消失,断裂伸长率下降最多. 表1给出了各纤维在片晶滑移区和应变硬化区的杨氏模量,纤维断裂强度以及断裂伸长率. 因此通过改变纤维的拉伸比以及后期的退火工艺来调节 PHBHHx 的凝聚态结构,可以得到各种所需力学性能的纤维.

2.5 制备高强度弹性纤维的机理

图8给出了推测的不同方法制备纤维的微观结晶结构示意图. 刚挤出获得的 PHBHHx 原纤维经过等温结晶过程,在连续的无定型区形成大量的小晶体,这些晶体结构为后期的拉伸提供了基

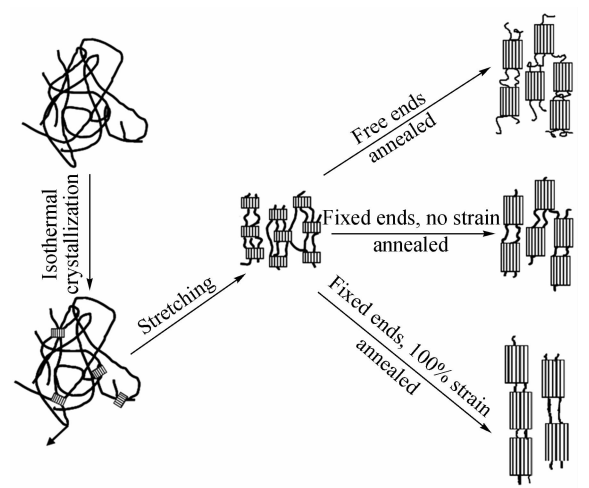


Fig. 8 Speculated mechanism for PHBHHx fiber structure evolution under different processing conditions

区越难以松弛,晶区和无定形区的取向度都较高,导致获得的纤维有高的强度和低的断裂伸长率.

由此,通过调节拉伸工艺中的一些参数(如拉伸比、退火温度以及退火时纤维的应变大小等)来获得不同聚集态结构和力学性能的纤维. 即可以通过加工工艺的控制,由 PHBHHx 聚酯这

个相同化学结构的物质,获得不同聚集态结构的纤维材料,以满足不同的应用要求.

3 结论

本研究通过低温挤出,利用自成核效应大幅度提高了 PHBHHx 原纤维的结晶速率,缩短了后续加工所需的时间.通过“等温结晶-拉伸-固定长度退火”的方法制备了力学性能优异的 PHBHHx 纤维,纤维拉伸强度可高达 262 MPa,断裂伸长率

大于 120%.利用二维 X 射线衍射和拉曼光谱研究了纤维的晶体结构,结果表明高强度的 PHBHHx 纤维中晶区和非晶区的分子链都具有良好的取向. PHBHHx 纤维中不存在 PHB 和 PHBV 纤维出现的 β 晶结构.进一步研究发现通过改变退火工艺,可以很方便地调节纤维的力学性能,这种力学性质的可调节性有助于扩展 PHBHHx 材料的应用领域.

REFERENCES

- 1 Chen Guoqiang(陈国强),Luo Rongcong(罗容聪),Xu Jun(徐军),Wu Qiong(吴琼). Microbial PHA based Eco-Material Industry(聚羟基脂肪酸酯生态产业链). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2008. 10 ~ 15
- 2 Wang Yawu(王亚武). Study of Copolymer Consisting of 3-Hydroxybutyrate and 3-Hydroxyhexanoate as Medical Materials(3-羟基丁酸和 3-羟基己酸共聚物作为医用材料的研究). Doctoral Dissertation of Tsinghua University(清华大学博士学位论文),2006
- 3 He Wennan(贺文楠),Zhang Zengmin(张增民),Hu Ping(胡平),Chen Guoqiang(陈国强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(6):709 ~ 714
- 4 Lenz R W, Marchessault R H. Biomacromolecules,2005,6:1 ~ 8
- 5 Numata K, Abe H, Iwata T. Materials,2009,2:1104 ~ 1126
- 6 Furuhashi Y, Ito H, Kikutani T, Yamamoto T, Kimizu M, Sen I Gakkaishi,1997,53:356 ~ 364
- 7 Furuhashi Y, Ito H, Kikutani T, Yamamoto T, Kimizu M, Cakmak M. J Polym Sci Polym Phys,1998,36:2471 ~ 2482
- 8 Yamamoto T, Kimizu M, Kikutani T, Furuhashi M, Cakmak M. Int Polym Process,1997,12:29 ~ 37
- 9 Gordeyev S A, Nekrasov Y P, Shilton S J. J Appl Polym Sci,2001,81:2260 ~ 2264
- 10 Schmack G, Jehnichen D, Vogel R, Tändler B. J Polym Sci Polym Phys,2000,88:2841 ~ 2850
- 11 Iwata T, Aoyagi Y, Fujita M, Yamane H, Doi Y, Takeuchi A, Uesugi K. Macromol Rapid Commun,2004,25:1100 ~ 1104
- 12 Iwata T. Macromol Biosci,2005,5:689 ~ 701
- 13 Tanaka T, Fujita M, Takeuchi A, Suzuki Y, Uesugi K, Ito K, Fujisawa T, Doi Y, Iwata T. Macromolecules,2006,39:2940 ~ 2946
- 14 Shimamura E, Kasuya K, Kobayashi G, Shiotani T, Shima Y, Doi Y. Macromolecules,1994,27:878 ~ 880
- 15 Ding C K, Cheng B W, Wu Q. Adv Mater Res,2011,284-286:1774 ~ 1777
- 16 Xu J, Guo B H, Yang R, Wu Q, Chen G Q, Zhang Z M. Polymer,2002,43:6893 ~ 6899
- 17 Antipov E M, Dubinsky V A, Rebrov A V, Nekrasov Y P, Gordeev S A, Ungar G. Polymer,2006,47:5678 ~ 5690
- 18 Furukawa T, Sato H, Murakami R, Zhang J M, Noda I, Ochiai S, Ozaki Y. Polymer,2006,47:3132 ~ 3140
- 19 Murakami R, Sato H, Dybal J, Iwata T, Ozaki Y. Polymer,2007,48:2672 ~ 2680

**PREPARATION OF ELASTIC
POLY(R-3-HYDROXYBUTYRATE-co-R-3-HYDROXYHEXANOATE)
FIBER WITH HIGH STRENGTH AND REGULATION OF ITS
MECHANICAL PROPERTIES**

Hai-mu Ye¹, Yue Zhang¹, Jun Xu¹, Bao-hua Guo¹, Qiong Wu², Guo-qiang Chen²

(¹ Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² School of Life Science, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract In this study, first, the preparation process of poly(R-3-hydroxybutyrate-co-R-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) (with 12 mol% HHx content) original fiber was optimized by lowering down the extrusion temperature to 120°C, which could greatly accelerate the crystallization rate and shorten the subsequent processing time. Then, PHBHHx fibers with excellent mechanical properties were successfully obtained following an “isothermal crystallization-drawing-annealing with fixed ends” processing technique. The average tensile strength could reach up to 262 MPa, with an elongation at break of still larger than 120%. Two-dimensional X-ray diffraction measurements and Raman spectroscopy showed that the polymer chains in the high-strength PHBHHx fibers were highly oriented along the drawing direction both in crystalline and amorphous regions, and no β crystal modification was observed in the highly oriented PHBHHx fibers with or without annealing procedure, which was quite different from poly(R-3-hydroxybutyrate) (PHB) fiber and poly(R-3-hydroxybutyrate-co-R-3-hydroxyvalerate) (PHBV) fiber. Dynamic mechanical analysis (DMA) results demonstrated that annealing procedure was beneficial for improving the storage module (G') of fibers. For example, after annealing at 70°C for 3 h, the G' could be doubled at 30°C and increased by five folds at 40°C. Further study revealed that the mechanical properties of fibers could be easily regulated by changing the annealing conditions, which would guide the further study and lead to wide potential applications of PHBHHx materials.

Keywords Poly(R-3-hydroxybutyrate-co-R-3-hydroxyhexanoate), Fiber, Processing technique, Mechanical properties