

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.04.015

纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯的研究进展

李军然, 马晓军

(天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 基于国内外的研究现状, 综述了生物塑料聚羟基脂肪酸酯 (PHAs) 的改性方法以及纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合材料的制备工艺。同时, 针对每一种纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合材料的制备工艺, 具体分析了纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合材料结构和性能的变化, 指出了每种制备工艺的优缺点。纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合包装材料将成为今后包装材料领域的研究重点, 且实现绿色生产与进一步改善二者复合后的材料性能, 将是实现产业化生产的关键。

关键词: 聚羟基脂肪酸酯; 纤维素; 改性方法; 生物降解

中图分类号: O623.624

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)04-0078-07

Research Progress on Cellulose Modified Bioplastic Polyhydroxyalkanoates

LI Junran, MA Xiaojun

(College of Packaging & Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Based on current researches, the modification methods of bioplastic polyhydroxyalkanoates (PHAs) and the preparation technology of cellulose modified bioplastic PHAs composites were summarized. For each of the preparation process with cellulose modified bioplastic PHAs composites, the changes of different preparation methods on cellulose modified bioplastic PHAs composites structure and performance were analyzed in detail with the indication of the advantages and disadvantages of each preparation technology. Cellulose modified bioplastic PHAs composite packaging materials would be the focus of future research in the field of packaging. The realization of green production and further improving the performance of the composite material would be the key to achieving industrial production.

Key words: polyhydroxyalkanoates(PHAs); cellulose; modification method; biodegradation

1 PHAs 及其改性方法

聚羟基脂肪酸酯 (polyhydroxyalkanoates, PHAs) 是羟基脂肪酸 (hydroxyalkanoic acid, HA) 的聚合体, 是一种具通用结构式的生物高分子材料^[1]。聚羟基

脂肪酸酯的合成方法有生物合成法和化学合成法。其中, 微生物发酵合成聚羟基脂肪酸酯是近年来高分子材料合成领域的研究热点之一。其主要是利用原核微生物在碳、氮营养失衡的情况下, 作为碳源和能源贮存而合成的一类热塑性聚酯^[2]。同时, 聚羟

收稿日期: 2016-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31270607), 国家级大学生创新创业训练计划基金资助项目 (201510057007)

作者简介: 李军然 (1991-), 女, 天津宝坻人, 天津科技大学硕士生, 主要研究方向为包装材料与技术,

E-mail: lijunran999@126.com

通信作者: 马晓军 (1975-), 男, 陕西周至人, 天津科技大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事功能性包装材料方面的教学与研究, E-mail: 48251747@qq.com

基脂肪酸酯结构多元化, 通过改变菌种、给料、发酵过程等均可改变聚羟基脂肪酸酯的组成, 而组成结构多样性带来的性能多样化使得其在具体应用中具有明显的优势^[3]。聚羟基脂肪酸酯不仅具有与化工合成高分子材料相近的理化性能, 同时具有生物可降解性、生物相容性、压电性、光学活性、气体阻隔性等优良性质^[4], 加之其最终降解产物为 CO₂ 和 H₂O, 对人体没有副作用^[5], 因而在绿色包装材料、容器、农用材料、电器元件外壳、生物医学组织工程等领域有着广泛的应用前景^[4, 6]。尽管通过调整聚羟基脂肪酸酯单体的配比, 可使得聚羟基脂肪酸酯产品的性能横跨纤维、塑料、橡胶、热熔胶等不同范畴, 但因生物合成的聚羟基脂肪酸酯存在着性脆、抗冲击性差、加工窗口窄、高温下热稳定性下降、价格过高等缺点^[7], 严重阻碍了其加工利用。

纤维素是可再生的天然高分子材料, 其不仅来源丰富, 且具有密度低、比强度高、可降解等特点, 因而被广泛应用为复合材料的填充剂^[8]。以聚羟基脂肪酸酯为基材, 利用纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯, 不但可以提高所得复合材料的力学性能和改善生物塑料的加工性能, 同时还可以降低其生产成本, 保持复合材料的生物降解特性, 故已经成为绿色包装材料领域研究者们关注的热点。为此, 本文拟结合已有文献, 分析纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯不同制备方法的优缺点, 并且对纤维素/聚羟基脂肪酸酯复合材料的应用研究现状进行总结与分析, 以期为今后纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合材料在绿色包装领域的发展提供一定的借鉴和思路。

目前, 生物合成的聚羟基脂肪酸酯主要有: 聚 3-羟基丁酸酯 (poly-3-hydroxybut, PHB)、聚 3-羟基戊酸酯 (polyhydroxyvalerate, PHV)、聚 3-羟基丁酸酯/3-羟基戊酸酯 (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate, PHBV)、聚 3-羟基丁酸/3-羟基己酸酯 (poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate), PHBH)、聚 3-羟基丁酸酯 4-羟基丁酸酯 (poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate, P3/4HB)。聚羟基脂肪酸酯的改性处理方法主要可归纳为生物改性、化学改性和物理改性 3 类^[9-10]。

1) 生物改性

生物改性就是通过细菌发酵, 在 PHB 的链段上引入其它的羟基脂肪酸链节单元, 以此降低材料的结晶度和熔点, 改善材料的抗冲击性能和加工性能。例如 PHBV、P3/4HB 和 PHBH 就是在 PHB 链段上分别引入羟基戊酸单元 (hydroxyvalerate, HV)、4-羟基

丁酸单元 (4-hydroxybutyrate, 4HB)、羟基己酸 (hydroxyhexanoate, HH) 单元再经由发酵而得。

2) 化学改性

化学改性是指通过化学反应, 生成接枝或嵌段聚合物。聚羟基脂肪酸酯的化学改性, 即在聚羟基脂肪酸酯分子基础上, 通过聚羟基脂肪酸酯分子设计使其结构发生改变, 合成新的聚合物, 改变组分间的界面张力, 形成相容体系, 从而改善材料的综合性能。聚羟基脂肪酸酯的化学改性方法主要包括接枝反应和嵌段共聚等。

3) 物理改性

物理改性是通过选择不同的共混组分, 并调整各组分间的配比, 利用溶液法、熔融法、热压法等制备工艺, 制成有效的共混物, 进而使共混物的理化性质得到改善。

2 纤维素改性 PHAs 的制备方法

2.1 溶液法

溶液法是指将纤维素和聚羟基脂肪酸酯溶于溶液中制备纤维素/聚羟基脂肪酸酯复合材料的一种方法, 它是一种常用的纤维素改性 PHAs 制备方法。由于纤维素具有很强的亲水性, 且不溶于水, 而聚羟基脂肪酸酯是一种疏水性物质, 因此, 以该法制备复合材料时, 选择什么样的溶剂至关重要。若原材料在溶剂中不能充分溶解, 则会影响纤维素与聚羟基脂肪酸酯之间的黏结情况, 进而影响复合材料的性能。

传统的纤维素溶解方法主要有铜氨法、黏胶法、醋酸法^[11], 但因这些方法会对环境造成污染, 故使用率逐渐减小。新型的纤维素溶剂体系包括有机溶剂体系 and 无机溶剂体系。有机溶剂体系中的离子液体是一种优良溶剂, 通常由有机阳离子与无机或有机阴离子组成。根据阴离子的不同, 目前用于溶解、加工纤维素的有机溶剂体系的离子液体大致包括二烷基咪唑类、N-烷基吡啶类、季铵类的氯盐, 羧酸类和烷基磷酸酯盐^[12]。无机溶剂体系主要包括氢氧化钠/水体系、碱/尿素或硫脲/水体系、酸体系^[13]。聚羟基脂肪酸酯可以溶于三氯甲烷、乙酸、三氟乙酸、N,N-二甲基甲酰胺等溶液中。

纤维素具有很好的力学性能, 可被作为增强相加入聚羟基脂肪酸酯中, 二者之间相互融合, 具有较好的界面黏附力, 应力能从聚羟基脂肪酸酯转移到纤维素上, 从而改善聚羟基脂肪酸酯的机械特性。但当纤维素含量过高时, 复合体系中会出现团聚、应力集中现象, 反而导致复合材料的力学性能下降, 为

寻找较适宜的添加量,很多学者在这方面做了研究。如 N. Hosoda 等^[14]将纤维素凝胶浸入 PHBH 氯仿溶液中,制备了纤维素/PHBH 复合材料,且通过实验发现,当复合材料中纤维素的质量分数为 32% 时,与纯 PHBH 相比,复合材料的杨氏模量、抗张强度、断裂伸长率、韧性分别从 271 MPa, 15 MPa, 20%, 2.2 MJ/m³ 增加到 732 MPa, 22 MPa, 36%, 7.2 MJ/m³。Cai Zhijiang 等^[15]利用电活性聚合物、纤维素和 PHB 粉末,以溶液法制备了电活性复合材料,且得知 PHB 的压电性能使得复合材料的弯曲位移增加。即纯纤维素膜的弯曲位移随着使用时间的增加而减小,当加入 PHB 之后,复合膜的弯曲位移减小的速率降低,从而延长了材料的使用时间。

已有研究发现,植物纤维的亲水性与 PHBV 的疏水性造成基体之间的相容性较差,界面黏附力较低,分散性能较差,应力不能有效地从聚羟基脂肪酸酯传递到纤维上,最终导致复合材料的性能下降。可通过对天然纤维或者聚羟基脂肪酸酯基体进行改性或者引入合适的界面相容剂,使两种材料在复合过程中容易分散和结合,形成稳定、牢固、均匀的界面层^[16],改善材料性能。如 J. D. D. Melo 等^[17]选用 4 种改性剂对纤维素进行了改性,并制备了不同改性纤维素/PHB 复合材料。其测试结果表明,各改性纤维素/PHB 复合材料的拉伸强度和弯曲模量均比未改性纤维素/PHB 复合材料的高。其中,以过氧化氢处理的纤维素/PHB 复合材料的拉伸强度和弯曲模量要高于以其他方式处理的纤维素/PHB 复合材料的,纤维素与 PHB 之间的黏附力增加,但是复合材料的拉伸强度和弯曲模量低于纯 PHB 的,纤维与复合材料的界面黏附力仍需要进一步提高。徐山青^[18]采用两种方法对 Henequen 纤维进行了改性,其研究表明,改性处理使得纤维的表面积及粗糙度增加,导致纤维与 PHBV 间的界面相互作用增加。与未经改性的 Henequen 纤维/PHBV 复合材料相比,经碱处理后再预浸处理的 Henequen 纤维/PHBV 复合材料的界面剪切强度增加了 89%。

纤维素可以作为成核剂提高聚羟基脂肪酸酯的成核效率,减小晶粒的尺寸,进而影响材料的结晶性能和热特性,但是纤维素含量对材料特性也会有很大的影响。例如 Yu Houyong 等^[19]将乙基纤维素与 PHBV 以溶液法进行接枝共聚,得到了相应的复合材料。其测试结果表明,所得复合材料的结晶度低于纯 PHBV 的,这是由于非晶态的乙基纤维素抑制、破坏了 PHBV 的结晶区。Yu Houyong 等^[20]在 PHBV 中加入纤维素纳米晶体,发现当纤维素纳米晶体的含量

较高时,所得复合材料的熔融结晶温度向高温区移动,并且其放热峰高于纯 PHBV 以及纤维素纳米晶体含量低的复合材料,且加热扫描时没有出现冷结晶峰,这一结果表明,高含量纤维素纳米晶体复合材料更容易结晶,纤维素纳米晶体作为成核剂,增大了复合材料的结晶速率。N. Hameed 等^[21]以溶液法制备了纤维素/PHBV 复合材料,并发现纯纤维素没有玻璃化转变温度,而随着 PHBV 含量的增加,纤维素与 PHBV 在溶解再生过程中相互混合,使得复合材料具有了玻璃化转变温度。PHBV 的含量越高,复合材料的玻璃化转变温度越低,同时,其熔融温度升高。H. S. Barud 等^[22]以溶液法制备了细菌纤维素/PHB 复合膜。其实验结果表明,当复合膜中 PHB 的质量分数低于 50% 时,其熔融温度和分解温度高于纯细菌纤维素和纯 PHB 的;当复合膜中 PHB 的质量分数高于 50% 时,复合材料的热稳定性有所降低。但是有研究表明纤维素诱导结晶时也会产生缺陷。如 Jiang Long 等^[23]以溶液法制备了纤维素纳米晶须/PHBV 复合材料,其得到的差示扫描量热图谱显示,材料在第二次加热扫描时具有双熔融峰,加入纤维素纳米晶须能使其低温峰从 140 °C 降低到 135 °C,且峰尺寸减小,这一结果表明,晶须诱导结晶是有缺陷的,且熔点异常低。

纤维素与 PHBV 的结合及纤维素含量的不同会对材料的阻隔性能产生不同影响。如 M. D. Sanchez-Garcia 等^[24]以溶液法制备了纤维素纤维/PHBV 复合材料。其研究表明,与纯 PHBV 相比,填充纤维素纤维能增加材料的阻隔性能,但是随着纤维素纤维含量的增加,材料的阻隔性能降低,当纤维素纤维的添加质量分数从 1% 增加到 10% 时,所得复合材料的水渗透率值从 $(0.038 \pm 0.0002) \times 10^{-13} \text{ kgm/sm}^2\text{Pa}$ 增加到 $(0.067 \pm 0.0005) \times 10^{-13} \text{ kgm/sm}^2\text{Pa}$ 。尽管加入纤维素纤维会使 PHBV 的结晶度降低,但由于纤维素纤维晶体的整体阻塞效应等原因,反而使得复合材料的阻隔性能增加。Cai Zhijiang 等^[25]将细菌纤维素膜浸渍到 PHB 三氯甲烷溶液中制备了改性复合膜。其研究表明,纳米尺寸的 PHB 能抑制复合材料的光散射,增加其透光率。当 PHB 进入细菌纤维素膜孔隙中时,会导致复合膜的透明度大于细菌纤维素膜的透明度,光学特性增强。

以溶液法制备复合材料时,选择对纤维素和聚羟基脂肪酸酯都具有良好溶解性能的溶剂是至关重要的,只有这样才能增加纤维素与聚羟基脂肪酸酯之间的相互作用,即使不加入改性剂,也能改善单个组分的性能。

2.2 熔融法

熔融法指通过加热使催化剂和材料呈熔融态,再进行挤出、注塑等其他工序制备复合材料的方法,也是制备塑料制品经常使用的一种方法。

较多专家学者对纤维素和聚羟基脂肪酸酯利用熔融挤出、注塑法制备的复合材料的机械性能做了研究。例如 S. Singh 等^[26]将木纤维与 PHBV 混熔,二者均匀分散后,发现其应力从 PHBV 转移到木纤维上,与纯 PHBV 相比,木纤维添加质量分数每增加 10%,复合材料的拉伸模量增加 28%,刚度也相应增加。由于在木纤维与 PHBV 形成的界面中,应力集中于填充颗粒周围,导致界面作用减弱,纤维的含量越高,木纤维与 PHBV 之间的界面脱离现象越严重,因而复合材料的拉伸强度越低。再如 S. Singh 等^[27]证明了随着纤维素含量的变化,纤维素/PHBV 复合材料的热力学性能、冲击性能以及储能模量相对于纯 PHBV 的均有微小增加,但是其抗缺口冲击韧性降低。M. A. Gunning 等^[28]以熔融法制备了短纤维/PHB 复合材料,并发现由于纤维素摩擦及纤维素长度过短造成了复合材料的拉伸强度和冲击强度低于纯 PHB。但是短纤维会增加复合材料的刚度,其弯曲模量最大可提高 591%。

同溶液法一样,熔融法制备复合材料时加入改性剂也能提高纤维素与聚羟基脂肪酸酯之间的界面作用力。如 Alireza Javadi 等^[29]用碱或硅烷对纤维进行改性,再将其与 PHBV 混合制备了复合材料,其测试结果表明,通过碱化或硅烷化处理的纤维与未处理的纤维相比,具有更强的表面作用力,其与 PHBV 之间能形成更强的作用力。Scott Anderson 等^[30]使用 4 种界面改性剂对 PHB/木粉复合材料进行了改性研究。其研究表明,改性剂能改善纤维润湿性及复合材料的吸水性,降低复合材料的熔点。李伟明等^[31]在制备玻璃纤维/P34HB-PLA 熔融共混复合材料时,添加了偶联剂改性玻璃纤维,导致所得复合材料的初始热分解温度和维卡软化温度分别提高了 6.64 °C 和 10.7 °C;在室温和 60 °C 条件下放置 60 d 后,复合材料试样长度方向的尺寸稳定性分别提高了 32.47% 和 33.70%。刘美均^[32]利用改性剂提高了纤维素与 P34HB 之间的相容性,并且发现一定量的竹纤维在 P34HB 中能起成核剂作用,提高 P34HB 的结晶性能,因而在一定程度上能改善 P34HB 的热稳定性能,但是当竹纤维含量进一步增大时,复合材料的热稳定性能反而有所下降。

当材料的结晶度不变时,材料球晶尺寸越大其脆性越大,可通过加入纤维素改良。纤维素作为成

核剂可以改善材料的脆性,但也受纤维素添加量的影响。如 A. M. El-Hadi^[33]通过偏光显微镜图证明,在 PHB 中加入少量的微晶纤维素纤维可以提高其结晶速率,减小球晶尺寸,但是加入过多的微晶纤维素纤维反而会降低结晶速率。S. Singh 等^[34]以熔融法制备了木纤维/PHBV 复合材料。其研究表明,木纤维表面作为成核点,随着其含量增加,复合材料的结晶度有所增加,而结晶度的增加以及木纤维的增强作用引起了材料热变形温度的增加。根据复合材料的热重曲线可知,材料在 250 °C 左右发生降解,在 390 °C 降解结束。当木纤维含量增加时,由于木纤维中含有其他成分以及羟基的降解作用,复合材料的热稳定性能降低。E. Ten 等^[35]研究了纤维素纳米晶须对 PHBV 晶体结构的影响。其研究表明,纤维素纳米晶须会对 PHBV 结晶产生双重影响:既可以作为 PHBV 的成核剂,同时又会对 PHBV 结晶产生抑制作用。当抑制作用超过成核作用时,会降低 PHBV 的结晶速率,因而材料的特性随着结晶特性的不同会产生变化。

纤维素与 PHBV 的结合也会对复合材料的阻隔性能产生不同的影响。V. P. Cyras 等^[36]研究发现,在纤维素薄膜上涂覆一层 PHB 薄膜会使材料的吸水性能降低,这是由于 PHB 的疏水性能高于纤维素纸的,材料的这种不透水性可有效改善纤维素遇水膨胀现象,进而维持包装材料的完整性。I. T. Seoane 等^[37]利用铸膜法和压缩模塑法制备了纤维素/PHB 复合材料。其研究发现,由于 PHB 具有疏水性能,与纤维素复合后降低了材料的亲水性,随着 PHB 含量的增加,复合膜的吸水率、水蒸气渗透率降低,且铸膜法制备的复合材料具有更低的吸水率,这是因为 PHB 渗透到纤维素薄膜中,减少水分子渗透的自由体积。但是由于铸膜法制备的复合材料中 PHB 未完全覆盖到纤维素薄膜上,压缩模塑法中 PHB 完全覆盖到纤维素薄膜上,因此,铸膜法制备的复合材料具有更高的水蒸气渗透率。

纤维素与聚羟基脂肪酸酯得到广泛关注的原因包括其可降解性,很多学者对其可降解性进行了研究。E. F. Gómez 等^[38]利用土壤培育法进行了可降解性研究,他们发现大多数材料的颗粒尺寸不会影响其在土壤中的可降解性,纤维素纸和 PHA 的碳损失率在 660 d 后可达(74.2 ± 4.5)%,(69.2 ± 6.4)%。而在需氧堆肥测试中,纤维素纸的碳损失率在 88 d 后可达(78.4 ± 3.5)%。在厌氧条件测试中,纤维素纸的碳损失率在 30 d 后可达(74.1 ± 4.8)%。N. M. Barkoula 等^[39]对亚麻/PHBV 复合材料进行生物可降解性的研究结

果表明,该复合材料可在140 d内逐渐降解。材料在开始阶段降解的程度不大,但其拉伸强度和拉伸模量迅速降低,可能是由于材料吸湿造成的,此后复合材料拉伸强度和拉伸模量变化的影响因素主要为材料降解。M. Avella等^[40]将制备的麦草纤维/PHBV复合材料,在液体环境和长期土壤环境中进行降解实验,结果表明,加入麦草纤维不影响材料的降解速率,但是在堆肥模拟测试中,当麦草纤维的添加质量分数超过10%时,复合材料的降解速率降低。

由于聚羟基脂肪酸酯的加工窗口较窄,所以熔融法制备纤维素/聚羟基脂肪酸酯复合材料的关键点是注意温度的控制,防止聚羟基脂肪酸酯熔融后分解,同时,此温度应能使聚羟基脂肪酸酯与纤维素进行反应。

2.3 热压法

热压法是采用加热或加压或两者并用的一种制备复合板材的常用方法。

张瑜^[41]将原生竹纤维和PHBV纤维混合,在热压条件下制备了竹纤维/PHBV复合材料。其研究发现,竹纤维经碱处理后制得的复合材料的纵、横向拉伸强度与拉伸模量及层剪强度,均较未经碱处理竹纤维制得的产品有了明显提高。故采用碱处理技术能有效改善竹纤维/PHBV复合材料的力学性能。E. Zini等^[42]将纤维素与PHBH混合压缩成短纤维复合材料,将纤维垫与PHBH膜加压形成5层长纤维复合材料。与纯PHBH相比,所制备的两种复合材料的模量都增加,但是只有长纤维复合材料的强度得以增加,而短纤维复合材料的强度反而降低,这主要是由于纤维的平均长度低于纤维的临界长度,导致纤维与PHBH之间的附着力低。同时,其研究发现,化学改性纤维可以增强纤维素与PHBH之间的附着力,从而增加复合材料的强度。

将生物塑料仿制成纤维再进行复合也是制备聚羟基脂肪酸酯/纤维素复合材料的一种方法。C. Bourban等^[43]将纤维束浸入PHBV粉末中,通过烧结组成PHBV纤维束,并以0°或90°的旋转角度缠绕到PHBV板上得到复合材料。其实验测得当旋转角度为0°、纤维素添加体积分数为27%时,纤维素对PHBV抗张强度、弹性模量的增强效果最好。同时,此项研究通过加工解决了纤维与PHBV基质之间分布不均匀、润湿性不足的问题。但是纤维与PHBV之间的界面黏附力依然有待提高。

将纤维素与聚羟基脂肪酸酯机械混合并直接热压,也是制备复合材料薄板的一种方法。在该制备过程中,要注意热压的温度,以防材料降解导致其

性能降低。

3 存在的问题与发展展望

随着环境问题的凸显以及石油资源的减少,制备符合实际使用需要的包装材料将逐渐成为发展趋势。由于生物塑料聚羟基脂肪酸酯种类多,性能与传统塑料相似,纤维素来源广泛,且成本较低,所以纤维素改性生物塑料聚羟基脂肪酸酯复合包装材料将成为今后包装领域的研究重点。

在制备、加工纤维素/聚羟基脂肪酸酯复合材料的过程中,实现绿色生产也是以后的研究中应重点考虑的问题。生物可降解包装复合材料的研究有利于减少包装废弃物对环境的污染,提高包装材料(特别是食品包装材料)的安全性,因此必将受到广泛关注。但是,目前关于聚羟基脂肪酸酯与纤维素的研究相对较少,还需加大研究力度,进一步改善二者复合后的材料性能,实现产业化生产。

参考文献:

- [1] ENDRES H J, SIEBERT-RATHS A. Basics of PHA[J]. Bioplastic Magazine, 2011, 6: 42-45.
- [2] PAN W, PERROTTA J A, STIPANOVIC A J, et al. Production of Polyhydroxyalkanoates by Burkholderia Cepacia ATCC 17759 Using a Detoxified Sugar Maple Hemicellulosic Hydrolysate[J]. Journal of Industrial Microbiology, 2011, 39(3): 459-469.
- [3] 杨学静. 生物降解材料——聚羟基脂肪酸酯的生产工艺[D]. 天津: 天津生物工程职业技术学院, 2007.
YANG Xuejing. Biodegradable Material: The Production Technology of Polyhydroxyalkanoates[D]. Tianjin: Tianjin Vocational College of Bioengineering, 2007.
- [4] 陈希荣. 生物工程包装材料及其发展趋势[J]. 中国包装工业, 2006(4): 72-75.
CHEN Xirong. Packaging Materials & Trends of the Bio-Project[J]. China Packaging Industry, 2006(4): 72-75.
- [5] PREETHI R, SASIKALA P, ARAVIND J. Microbial Production of Polyhydroxyalkanoate(PHA) Utilizing Fruit Waste as a Substrate[J]. Research in Biotechnology, 2012, 3(1): 61-69.
- [6] DU CHENYU, SABIROVA JULIA, SOETAERT WIM, et al. Polyhydroxyalkanoates Production from Low-Cost Sustainable Raw Materials[J]. Current Chemical Biology, 2012, 6(1): 14-25.
- [7] LIU Lillian. Bioplastics in Food Packaging: Innovative Technologies for Biodegradable Packaging[D]. San Jose: San Jose State University, 2006: 1-13.

- [8] WEI Liqing. Grafting of Lodgepole Pine-Cellulose and Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Initiated by Peroxide Using Reactive Extrusion Process[D]. Idaho: University of Idaho, 2014.
- [9] 权文琪, 张永钦, 张艳辉, 等. 聚羟基烷酸酯共混改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(4): 143-147.
QUAN Wenqi, ZHANG Yongqin, ZHANG Yanhui, et al. Advance on Modification of Polyhydroxyalkanoates by Blending Methods[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4): 143-147.
- [10] 王飞, 李特, 魏晓奕, 等. 天然纤维素基生物降解塑料研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2014, 22(3): 66-70.
WANG Fei, LI Te, WEI Xiaoyi, et al. Review of Biodegradable Plastics Based on Natural Cellulose[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2014, 22(3): 66-70.
- [11] 刘仁庆. 纤维素化学基础[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 160.
LIU Renqing. Cellulose Chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1985: 160.
- [12] 卢芸. 基于生物质微纳结构组装的气凝胶类功能材料研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.
LU Yun. Research of Aerogel-Like Functional Materials via Hierarchical Assembly of Biopolymer Micro-/Nano-Building Blocks[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014.
- [13] 李琳, 赵帅, 胡红旗. 纤维素溶解体系的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(2): 69-75.
LI Lin, ZHAO Shuai, HU Hongqi. Development in Solvent System of Cellulose[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2009, 17(2): 69-75.
- [14] HOSODA N, TSUJIMOTO T, UYAMA H. Green Composite of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) Reinforced with Porous Cellulose[J]. ACS Sustainable Chemical Engineering, 2013, 2(2): 248-253.
- [15] CAI Zhijiang, HOU Chengwei, YANG Guang. Characteristics and Bending Performance of Electroactive Polymer Blend Made with Cellulose and Poly(3-Hydroxybutyrate)[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(1): 650-657.
- [16] 关庆文, 王仕峰, 张勇. 生物降解 PHBV/天然植物纤维复合材料的界面改性研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(5): 828-831, 846.
GUAN Qingwen, WANG Shifeng, ZHANG Yong. Interface Modification of PHBV/Natural Botanic Fiber Degradable Biocomposite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(5): 828-831, 846.
- [17] MELO J D D, CARVALHO L F M, MEDEIROS A M, et al. A Biodegradable Composite Material Based on Polyhydroxybutyrate (PHB) and Carnauba Fibers[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(7): 2827-2835.
- [18] 徐山青. Henequen 纤维/PHBV 树脂可生物降解复合材料界面粘结性能的研究[J]. 产业用纺织品, 2002(12): 27-30.
XU Shanqing. Effect of Alkaline Treatment on the Interfacial Properties of Biodegradable Composites Made from Henequen Fibres and Poly(Hydroxybutyrate-co-Valerate) Resin[J]. Technical Textiles, 2002(12): 27-30.
- [19] YU Houyong, QIN Zongyi, WANG Lingfeng, et al. Crystallization Behavior and Hydrophobic Properties of Biodegradable Ethyl Cellulose-g-Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): The Influence of the Side-Chain Length and Grafting Density[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(4): 2447-2454.
- [20] YU Houyong, QIN Zongyi, ZHOU Zhe. Cellulose Nanocrystals as Green Fillers to Improve Crystallization and Hydrophilic Property of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 478-484.
- [21] HAMEED N, GUO Q, TAY F H, et al. Blends of Cellulose and Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) Prepared from the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1): 94-104.
- [22] BARUD H S, SOUZA J L, SANTOS D B, et al. Bacterial Cellulose/Poly(3-Hydroxybutyrate) Composite Membranes [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(3): 1279-1284.
- [23] JIANG Long, MORELIUS Erving, ZHANG Jinwen, et al. Study of the Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhisker Composites Prepared by Solution Casting and Melt Processing[J]. Journal of Composite Materials, 2008, 42(24): 2629-2645.
- [24] SANCHEZ-GARCIA M D, GIMENEZ E, LAGARONJ M. Morphology and Barrier Properties of Solvent Cast Composites of Thermoplastic Biopolymers and Purified Cellulose Fibers[J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 235-244.
- [25] CAI Zhijiang, YANG Guang. Optical Nanocomposites Prepared by Incorporating Bacterial Cellulose Nanofibrils into Poly(3-Hydroxybutyrate)[J]. Materials Letters, 2011, 65(2): 182-184.
- [26] SINGH S, MOHANTY A K. Wood Fiber Reinforced Bacterial Bioplastic Composites: Fabrication and Performance Evaluation[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9): 1753-1763.
- [27] SINGH S, MOHANTY A K, SUGIE T, et al. Renewable Resource Based Biocomposites from Natural Fiber and Polyhydroxybutyrate-co-Valerate(PHBV) Bioplastic[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(5): 875-886.
- [28] GUNNING M A, GEEVER L M, KILLION J A, et al. Mechanical and Biodegradation Performance of Short Natural

- Fibre Polyhydroxybutyrate Composites[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(8): 1603-1611.
- [29] JAVADI Alireza, SRITHEP Yottha, PILLA Srikanth, et al. Processing and Characterization of Solid and Microcellular PHBV/Coir Fiber Composites[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30(5): 749-757.
- [30] ANDERSON Scott, ZHANG Jinwen, WOLCOTT M P. Effect of Interfacial Modifiers on Mechanical and Physical Properties of the PHB Composite with High Wood Flour Content[J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 2013, 21(3): 631-639.
- [31] 李伟明, 卢秀萍, 贾宝垒, 等. GF/P(3HB-co-4HB)-PLA 生物基复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(1): 112-117.
- LI Weiming, LU Xiuping, JIA Baolei, et al. Preparation and Properties of GF/P(3HB-co-4HB)-PLA Bio-Based Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(1): 112-117.
- [32] 刘美均. 竹纤维增强 P34HB 复合材料及 P34HB 热稳定性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- LIU Meijun. Study on Bamboo Fiber Reinforced P34HB Composites and the Thermal Stability of P34HB[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [33] EL-HADI A M. Influence of Microcrystalline Cellulose Fiber (MCCF) on the Morphology of Poly(3-Hydroxybutyrate) (PHB)[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2013, 291(1): 743-756.
- [34] SINGH S, MOHANTY A K. Wood Fiber Reinforced Bacterial Bioplastic Composites: Fabrication and Performance Evaluation[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(9): 1753-1763.
- [35] TEN E, JIANG Long, WOLCOTT M P. Crystallization Kinetics of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Cellulose Nanowhiskers Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90: 541-550.
- [36] CYRAS V P, SOLEDAD C M, ANALÍA V. Biocomposites Based on Renewable Resource: Acetylated and Non Acetylated Cellulose Cardboard Coated with Polyhydroxybutyrate [J]. *Polymer*, 2009, 50(26): 6274-6280.
- [37] SEOANE I T, MANFREDI L B, CYRAS V P. Properties and Processing Relationship of Polyhydroxybutyrate and Cellulose Biocomposites[J]. *Procedia Materials Science*, 2015, 8: 807-813.
- [38] GÓMEZ E F, MICHEL F C. Biodegradability of Conventional and Bio-Based Plastics and Natural Fiber Composites During Composting, Anaerobic Digestion and Long-Term Soil Incubation[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12): 2583-2591.
- [39] BARKOULA N M, GARKHAIL S K, PEIJS T. Biodegradable Composites Based on Flax/Polyhydroxybutyrate and Its Copolymer with Hydroxyvalerate[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 31(1): 34-42.
- [40] AVELLA M, ROTA G L, MARTUSCELLI E, et al. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) and Wheat Straw Fibre Composites: Thermal, Mechanical Properties and Biodegradation Behaviour[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(4): 829-836.
- [41] 张瑜. 竹纤维/PHBV 复合材料的力学性能研究[J]. *纺织学报*, 2004, 25(6): 38-40.
- ZHANG Yu. Study on Mechanical Properties of the Bamboo Fiber PHBV Composites[J]. *Journal of Textile Research*, 2004, 25(6): 38-40.
- [42] ZINI E, FOCARETE M L, NODA I, et al. Biocomposite of Bacterial Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) Reinforced with Vegetable Fibers[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(10): 2085-2094.
- [43] BOURBAN C, KARAMUK E, FONDAUMIÈRE M J D, et al. Processing and Characterization of a New Biodegradable Composite Made of a PHB/V Matrix and Regenerated Cellulosic Fibers[J]. *Journal of Polymers & the Environment*, 1997, 5(3): 159-166.

(责任编辑: 廖友媛)