

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.11.027

纤维素基生物可降解塑料的研究进展及展望

张智超^{1,2}, 孙占英^{1,2}, 王鑫^{1,2}

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省柔性功能材料重点实验室, 石家庄 050018)

摘要: 综述了近些年纤维素基生物降解塑料制备方法的研究进展, 所列制备方法包括共混法、化学改性法和 NaOH/尿素低温体系制备纤维素塑料的方法。同时介绍了纤维素基生物塑料在降解方面的研究, 介绍了不同的降解方式, 如生物降解、光降解和光-生物降解。并对纤维素基生物塑料在包装、农业及电子等领域的应用展开叙述, 最后对纤维素基生物塑料的研究前景进行了展望。

关键词: 纤维素; 可降解; 生物塑料; 低碳环保

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)11-0168-05

Research Progress and Prospect of Cellulose-based Biodegradable Plastics

Zhang Zhichao^{1,2}, Sun Zhanying^{1,2}, Wang Xin^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract : The research progress for preparation methods of cellulose-based biodegradable plastics in recent years was reviewed. The preparation methods include blending, chemical modification and NaOH/urea low-temperature systems to prepare cellulose plastics. At the same time, the research on the degradation of the bioplastics was introduced, and different degradation methods such as biodegradation, photodegradation and light-biodegradation were introduced. The applications of cellulose-based bioplastics in packaging, agriculture and electronics were described. Finally, the research prospect of cellulose-based bioplastics was prospected.

Keywords : cellulose ; degradable ; bioplastics ; low carbon and environmental protection

石油基合成塑料工业的迅速发展和塑料产品的广泛应用, 给人们的生产和生活带来了极大的方便和进步。但人类社会在广泛使用合成塑料的同时, 也产生了大量的不可降解塑料废弃物, 其对生态环境的影响逐渐浮现出来^[1], “白色污染”问题也随之诞生, 其在许多国家已被公认为是主要的环境问题之一^[2]。因此, 找到能够替代不可降解塑料的可降解塑料已提上日程。

21 世纪, 低碳环保成为主流, 生物塑料因其可持续性好、碳足迹最小、毒性低和可降解性高而成为一种环保的可替代石油基合成塑料的新型材料^[3], 世界范围内对生物可降解塑料的研究也日益增多, 成为了国内外研究的热点领域之一。生物可降解塑料有多种类型, 其中利用天然高分子制成的生物塑料占有一席之地, 其主要包括纤维素、淀粉和蛋白质生物塑料等。

纤维素是地球上古老且丰富的天然高分子, 是人类宝贵的天然可再生资源。纤维素化学与工业在一百六十多年前就已经开始了, 是高分子化学诞生及发展初期的主要研究对象, 纤维素及其衍生物的研究成果为高分子物理及化学学科的创立、发展和丰富作出了重大贡献。地球上丰富的纤维素因其可持续和可生物降解的特性以及出色的力学性能和可调节的表面化学特性而被广泛探索以替代石油基塑料^[4-5]。纤维素基生物塑料的优势在于纤维素原料来源广泛、成本低、可再生、无毒无污染^[6], 且在降解方面有着很优异的性能, 因此纤维素生物塑料得到了广泛研究及应用。笔者综述了纤维素基生物塑料的制备方法及降解方式, 并概述了纤维素生物塑料的应用, 最后对纤维素基生物塑料的研究进行了展望。

基金项目: 河北省研究生示范课程建设项目(KCJSX2022041), 河北科技大学校立基金项目(2021YWF18)

通信作者: 孙占英, 博士, 副教授, 主要从事植物纤维复合材料研究

收稿日期: 2022-08-02

引用格式: 张智超, 孙占英, 王鑫. 纤维素基生物可降解塑料的研究进展及展望[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(11): 168-172.

Zhang Zhichao, Sun Zhanying, Wang Xin. Research progress and prospect of cellulose-based biodegradable plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(11): 168-172.

1 纤维素基生物塑料的制备方法

1.1 共混法

共混法是指将纤维素与其它有机物共混改性进而制得纤维素基生物塑料的一种方法,是制备纤维素基生物降解塑料最简单的方法。其中,与纤维素共混的有机物可以选择天然原料,如淀粉、甲壳素、壳聚糖、蛋白质等;也可以选择人工改性纤维素,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)和聚乙烯醇(PVAL)等^[7]。

出于保护环境及废物利用的需要,将两种或多种天然来源有机物的废弃物共混制备生物塑料的方法被提出。Azmin等^[6]从可可荚壳(CPH)提炼纤维素,将其与甘蔗渣中提取的天然纤维结合,制备了一种纤维素基生物塑料。在生物塑料制备过程中,纤维素和天然纤维的结合有助于提高生物塑料的理化性能。结果表明,当纤维素和天然纤维浓度比为75:25时,可制备出理化性质较为平衡的最佳生物塑料膜,测试的理化性质中吸水性和水蒸气渗透性能在食品包装方面有着重要作用,可以降低生物塑料表面的霉菌生长可能性,防止食品与环境之间的水分传递,从而延长生物塑料与食品的保存时间。

同时,保证制备生物塑料的低成本也是不可忽视的。通过将纤维素与可降解的塑料共混不仅使得成本降低还能保持一定的力学性能。韩宁宁^[8]通过芦苇纤维素及其酯化改性的纤维素与可降解树脂(聚乳酸等)分别进行共混,再利用双螺杆挤出机、注塑机制备降解塑料,发现与未酯化改性的相比,酯化改性的芦苇纤维素与可降解树脂的界面相容性和分散性能更好,其中与聚乳酸共混的酯化改性纤维素的拉伸强度较与聚乳酸共混的未改性纤维素相比提升了18.9%,达到 (59.2 ± 0.4) MPa,冲击强度也提升了8.8%。

此外,共混法中纤维素与其它物质的界面相容性也是重点研究内容之一,相容性越好制备的产物性能越好。但纤维素与大部分被混材料的相容性较差,需要通过机械加工、添加相容剂、增塑剂以及改变交联方法等来提高相容性。Pongsuwan等^[9]探索了以香蕉花序废弃物纤维粉末(其中纤维素、半纤维素和木质素占比50%)作为填料,开发淀粉基生物塑料产品的可能性,证明了淀粉基生物塑料和香蕉花序废弃物具有相容性,香蕉花序废纤维是提高淀粉基生物塑料耐水性、力学性能和热性能的有效填料,当最佳填料含量为10%时,拉伸强度最高(约为纯淀粉片的2.83倍),水中质量损失最低。

边长贤等^[10]鉴于甲壳素与纤维素相似的化学结构,将甲壳素纳米晶与纤维素共混制备共混膜。发现在甲壳素纳米晶和纤维素的质量分数分别为5%和95%时,两者相容性较好,得到的共混膜较为致密,该共混膜的力学性能和热稳定性都显著提高,拉伸强度最大可达到118 MPa,此研究进一步拓展了甲壳素和纤维素的应用范围且符合可持续发展的目标要求。

Xu等^[11]以转基因大麦粒为原料批量生产纯直链淀粉

(AM),并将其与废甜菜粕中提取的纳米纤维素共混,同时加入甘油起到进一步增塑作用,制备了一种纤维素基生物塑料,结果表明,质量分数25%的纳米纤维素能使复合材料表面光滑,大大提高了力学性能,最大断裂应力可达50 MPa,为功能性多糖生物塑料的研究指明了新的方向。

Nigam等^[12]将增塑剂聚乙二醇600加入到从杂草中提取制备的乙酸纤维素中,制备可快速降解的生物塑料薄膜。结果表明,由质量分数10%的聚乙二醇600制备的产物最高拉伸强度为 (11.5 ± 0.23) MPa,拉伸弹性模量为 (170 ± 0.89) MPa;由质量分数40%聚乙二醇600制备的产物断裂伸长率最高,为 $(9.13\pm 0.12)\%$,由此制备的生物塑料或可成为石油基塑料的潜在替代品。

1.2 化学合成法

化学合成法是将纤维素或纤维素接枝物与高分子单体共聚进而制得纤维素基生物塑料的一种方法^[13],是较为成熟的一种工艺,但过程相对复杂。

Akay等^[14]以丝瓜纤维素(LCC)为主链,采用开环聚合接枝法合成了具有聚(ϵ -己内酯)(PCL)支链的纤维素基接枝共聚物(LCC-g-PCL)。根据研究结果,LCC-g-PCL比LCC具有更高的疏水性。PCL在LCC主链上的接枝降低了降解温度。此外,LCC-g-PCL共聚物在酶促条件下的可生化性比水解条件下更明显。结果表明,含LCC和PCL的接枝共聚物具有广泛的用途和工程潜力,可用于多种生物应用。

许如梦等^[15]以4-二甲氨基吡啶为催化剂,利用二醋酸纤维素(CDA)上的羟基,通过均相反应,设计、合成二醋酸纤维素接枝聚乳酸(CDA-g-PLA),进一步将CDA-g-PLA作为CDA的大分子增塑剂,成功实现了CDA的热塑加工。Nigam等^[16]从银胶菊中提取纤维素,并以乙酸酐为乙酰化剂,冰醋酸为溶剂,硫酸为催化剂,对纤维素进行了乙酰化反应进而制备了生物塑料薄膜,所制备的生物塑料薄膜的拉伸强度为 (10.8 ± 0.15) MPa,断裂伸长率为 $(2.86\pm 0.28)\%$,拉伸弹性模量为 (153.61 ± 0.08) MPa,此项研究为从杂草中提取纤维素并制备可降解塑料提供了可能。

1.3 低温体系直接制备法

所述的低温体系直接制备法是基于张俐娜课题组发现的NaOH/尿素低温体系^[17],其是在质量分数7% NaOH和质量分数12%尿素的水溶剂体系下于 -12°C 溶解纤维素直接制备出纤维素水凝胶,之后利用水凝胶物理交联制备生物塑料膜或通过热压形成生物塑料,进而得到高拉伸强度、弯曲强度和热稳定性以及较低热膨胀系数的纤维素基生物塑料,并在此基础上进行改性研究。NaOH/尿素低温体系溶解纤维素的机理为:当纤维素浸入到预冷的溶剂体系中后,碱水合物、尿素水合物以及游离的水分子将纤维素分子包围并穿透纤维素,在低温下与纤维素分子动态组装形成氢键从而破坏纤维素的分子内及分子间氢键,导致纤维素溶解。碱水合物和尿素水合物的存在是纤维素低温溶解的关键。图1为溶解机理图。

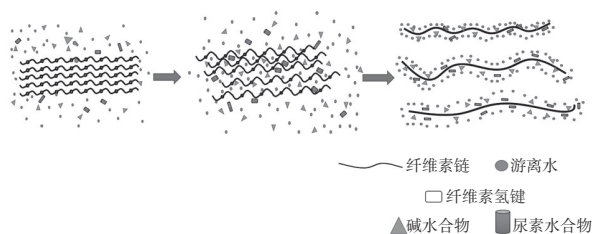


图1 纤维素低温溶解机理图

王其洋^[18]通过NaOH/尿素体系制备水凝胶,然后浸入罗丹明和荧光素水溶液8 h,最后进行热压制备出荧光纤维素生物塑料。其制备机理是基于荧光剂的极性基团与纤维素分子上基团形成强氢键力而结合,同时,热压诱导纤维素水凝胶在水平方向上的平行取向,由于纤维素水凝胶中大量的羟基和微纳米孔穴可以很好地抓捕、容纳和固定含有氮元素或羟基的染料分子,从而将它们引入纤维素塑料中构建荧光材料。这种材料显示出了优异的力学性能、良好的热稳定性和光致发光性,在光学材料和防伪器材上有潜在应用前景。

Aguilar等^[19]以棉花和甘蔗渣两种天然来源提取的纤维素为聚合物基质,以 MnFe_2O_4 铁磁流体为磁性纳米材料,通过NaOH/尿素体系制备生物塑料,此项研究提供了新的生物降解材料在光学和磁性应用的可能性。耿红娟^[20]通过用丙酮/水作为NaOH/尿素体系中的凝固浴凝固制备再生纤维素生物膜,研究了不同丙酮和水体积比的凝固浴对生物膜性能的影响。结果表明,体积比为2:1时的丙酮/水凝固浴成膜性能最好,当纤维素浓度为2%时,抗张强度可达到55 MPa左右。

此外,这种方法制备出水凝胶可进行物理交联、化学交联、物理化学双交联、化学双交联、物理双交联等,对水凝胶都赋予着更强的性能。

2 降解方式研究

生物塑料的降解方式可以分为生物降解、光降解、光-生物双降解等,其中国内外对生物降解展开了大量研究。

2.1 生物降解法

生物降解是指微生物(如真菌、古细菌和细菌)对有机物质的矿化,最终在需氧环境下产生二氧化碳和水。

生物塑料的生物降解分为好氧生物降解和厌氧生物降解。生物塑料的降解程度通常是根据测量氧气需求量或二氧化碳的演化,或塑料材料在有氧或无氧条件下二氧化碳和甲烷的演化量来确定^[21]。相比于有氧降解,无氧降解的研究是一项需要攻克的难点。

好氧生物降解: $\text{有机物} + \text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{SO}_2 + \text{热量} + \text{混合物}$ 。

厌氧生物降解: $\text{有机物} + \text{H}_2\text{O} + \text{养分} \rightarrow \text{厌氧分解的残留物} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{少量热量}$ ^[22]。

Oycoka等^[23]将从水葫芦纤维(WHF)中分离的纤维素纳米晶体作为PVAL-明胶纳米复合材料的增强剂,其复合材料具有优异的力学性能、热性能及防水性能。对降解性能展开

分析,结果显示增强复合材料相比较未增强的有着持续快速降解的优异性能,是一种潜在的可降解包装材料,特别是外出食品包装。Guzman-Puyol等^[24]通过将改变不同配比的微晶纤维素和柚皮苷两种成分溶解在三氟乙酸(TFA)和三氟乙酸酐(TFAA)的混合物中来制造透明、防紫外线、高阻隔性和可生物降解的纤维素基食品包装材料,并通过测量海水中微生物的耗氧量,利用标准生物需氧量(BOD)测试评估此样品的生物降解性,发现此样品表现出了良好的生物降解性,且随着柚皮苷含量的增加样品生物降解性变低,韧性增加。在另一项研究中,Guzman-Puyol等^[25]在TFA, TFAA和 CHCl_3 (三者体积比2:1:1)溶剂混合物中,以不同物质的量比(0:1, 1:1, 2:1和3:1)将C6氟化羧酸(TFNA)与纤维素酯化制备防油性、疏水性、延展性优异的生物塑料,并通过BOD评估,发现随着生物塑料中氟化物含量的增加,生物降解能力下降,且C6氟化纤维素酯的生物降解性高于食品包装中使用的典型生物基聚合物,因此可作为食品包装的可持续替代品。Gadaleta等^[26]将两种醋酸纤维素(CA)生物塑料与一种合成混合废物混合,评估了纤维素基生物塑料的存在如何影响混合城市固体废物(MSW)的生物稳定性,经过七天的自诱导生物稳定,该生物塑料分解达到了25%的平衡,该结果表明,基于纤维素的生物塑料不会对混合MSW生物稳定性产生负面影响。

同时,如何提升生物塑料的降解性能也是研究热点之一,Yadav等^[27]大量分析了以CA为模型的聚合物在土壤和海洋环境的降解过程,发现CA的高度乙酰化阻碍了降解过程,因此脱乙酰化对CA生物塑料降解性能的提升有着很大的影响。在Ishigaki等^[28]的研究中,利用35种钙降解细菌对CA塑料进行酶降解,发现新型降解细菌芽孢杆菌S2055是对CA脱乙酰化最有效的降解细菌,在S2055培养物中,CA塑料膜(取代度=1.7)的质量损失在35 d培养后小于12%,而塑料膜在从培养上清液中提取的粗酶溶液中的质量损失则在同一时期后达到62%,因此发现酶溶液比细菌培养液可更有效地降解CA塑料。

2.2 光降解法

光降解塑料是指被光照射后能发生降解的塑料。制品一旦埋入土中,失去光照,降解过程则停止。光降解塑料生产工艺简单、成本低,缺点是降解过程中受环境条件影响大。霍尔特等^[29]制备了含有光催化活性的碳改性二氧化钛的纤维素酯可光降解塑料,发现将碳改性二氧化钛加入到纤维素酯组合物后,纤维素酯组合物的光降解速度大幅提高,此项研究可用来过滤香烟的滤嘴。Yadav等^[30]通过在空气和模拟海水中对碳改性CA薄膜进行紫外线UVA辐照,证明了碳点作为绿色光催化触发器,可以使常见的纤维素衍生物CA在开放环境相关条件下降解,此研究为开发具有光催化触发环境降解材料提供了新思路。

2.3 光-生物双降解法

光-生物双降解法是指可将光降解和生物降解相结合的

一类塑料降解方式,这种方法不仅克服了无光或光照不足的不易降解和降解不彻底的缺陷,还克服了生物降解塑料加工复杂、成本太高、不易推广的弊端^[31]。Bharathi等^[32]将甘蔗渣中提取的纤维素水解得到纳米纤维素,用于以PVAL为基质并结合纳米纤维素及交联剂聚丙烯酸(PAA)制备的包装膜,并通过模拟环境(在湿度室中与土壤混合且在紫外线照射)研究了交联膜在不同条件下的生物降解性能,结果表明改变PAA的浓度可以调整降解速度,且根据交联程度,薄膜在所有测试环境条件下都会降解,这表明物理性能和降解性能可以通过对纤维素分子进行化学改性来调整。这项研究表明了纤维素可作为石油基塑料的替代品用于包装应用,具有灵活性、透明度、可控生物降解性等优点。

此类降解塑料基本符合降解地膜各方面的要求,可广泛应用并进一步开发其它领域。但还是存在光与生物降解有机结合不够理想的问题,需要亟待解决。

3 纤维素基生物塑料的应用

纤维素作为自然界最丰富的再生资源之一,由其制备的生物塑料也有着优异的可降解性能及良好的力学性能,受到了广泛关注,主要应用于包装(硬包装、软包装)、纺织品、汽车和运输、消费品、农业和园艺、涂料和胶黏剂等领域。

3.1 包装领域

纤维素生物塑料在食品包装领域有着极大用途。近几十年来,作为食品包装传统塑料的替代品,生物塑料材料的开发取得了重大进展。研究重点之一是对富含多糖和蛋白质的动物或植物来源的可再生资源进行工程改造,以生产用于食品包装的绿色生物塑料材料,具有良好的力学和气体阻隔性能,可以积极保护包装食品免受氧化或微生物的侵害^[33]。Peelman等^[34]对纤维素基薄膜的不同研究表明,它们可以作为包装几种食品的替代品。现有研究指出,基于纤维素的纸和纸板是当今使用最广泛的可再生包装材料。此外,大量纤维素衍生物在商业上生产,其中CA是食品包装(新鲜农产品、烘焙食品)中最常用的一种。在其他研究中表明,壳聚糖纤维素和聚己内酯(PCL)的层压材料具有与低密度聚乙烯(PE-LD)类似的膜渗透性,这使得该层压材料成为新鲜农产品(切碎的莴苣、卷心菜、西红柿、甜玉米和西兰花)的包装,且可用性通过计算机模拟得到了证实。有研究表明,玻璃纸与硝酸纤维素或聚偏二氯乙烯(PVDC)的涂层提高了阻隔性能,该薄膜可用于糖果、加工肉类、奶酪和烘焙食品的包装。此外de Moura等^[35]通过植物废料中提取纤维素,然后制备生物塑料,其有着良好的生物降解能力,在食品领域的包装上可得到广泛的应用。

3.2 农业及电子等其它领域

农业领域中应用较为普遍的地膜都是不能生物降解的聚乙烯(PE)地膜,回收难度大且回收价值低,利用生物基降解塑料地膜替代不能降解的PE膜是解决残膜污染的重要措施,也是治理农田“白色污染”最便捷有效的绿色方法。纤维素基生物塑料在农地膜领域的应用有着得天独厚的优势,将

地膜直接降解在土壤中,对比普通地膜少了回收这一繁琐步骤,降低了操作成本,在一定程度上也推动了农业领域的发展。但现阶段仍需解决生物可降解地膜成本高于PE地膜等方面的难题。

不仅如此,生物塑料在汽车及电子领域方面也有着广阔的应用前景,快速发展的消费电子领域也引入了越来越多的生物塑料产品,从触摸屏、计算机外壳到扬声器、键盘再到手机壳、吸尘器或笔记本电脑鼠标。在汽车工业中,生产商已转向使用生物基或部分生物基的耐用生物塑料来生产坚固的仪表板组件以及坚固的内部和外部零件,如座椅、方向盘等。

随着人们可持续发展观念的盛行,利用自然界中再生资源来制备生物可降解塑料代替石油基合成塑料的趋势日益上升,人们对生物塑料制品的需求也不断升高,由于纤维素基生物塑料具有优异的力学、热性能及降解性,所以人们对各方面性能优异的纤维素基生物塑料的需要将迎来大幅度的增长,因此纤维素基生物塑料在各个领域必有更好的应用前景。

4 展望

石油基合成塑料由于其来源丰富、加工方便、质轻、防水等优点而备受人们的青睐,广泛应用于国民经济各部门,但伴随着废弃物处理不当易引发环境问题^[36]。当今社会,气候变化是人类面临的全球性问题,随着各国二氧化碳排放增加,温室气体猛增,对生态系统形成威胁。在这一背景下,可持续发展是当今世界各国共同追求的目标,提倡使用可降解塑料已经在世界范围内形成共识^[37-39]。纤维素生物可降解塑料由于表现出优异的力学性能及热稳定性,在土壤和海洋环境中也有着不错的降解性能,因此广泛应用在了食品包装、农业及电子等领域。且对纤维素生物塑料的研究也顺应“碳达峰、碳中和”这一政策,未来将有效解决石油基合成塑料废弃物污染日益严重的问题,但现阶段由于加工工艺等原因的不完美,对纤维素基生物降解塑料的研究有待进一步发展:

(1)对于纤维素基生物塑料,需要进一步加强纤维素与其它材料共混方式、纤维素溶解、生物塑料降解方式及途径等方面的研究。

(2)由于纤维素极性太强导致其存在溶解难、与其它物质相容性差等缺点,在研究上亟待解决一些工艺流程繁琐、成本偏高、无法工业化生产等问题。

(3)目前纤维素生物塑料主要应用于包装及农业等领域,之后的研究需解决这一现状,使得其具有更广泛的应用领域。

参考文献

- [1] 张田林,等.淮海工学院学报:自然科学版,2001(3):25-27,41.
Zhang Tianlin, et al. Journal of Huaihai Institute of Technology: Natural Sciences Edition, 2001(3):25-27,41.
- [2] Ghasemlou M, et al. Science of The Total Environment, 2022, 815.

- DOI:10.1016/j.scitotenv.2021.152684.
- [3] Chong J W R, et al. *Environmental Research*, 2022, 206. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112620.
- [4] Song N, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 17 914–17 922.
- [5] Ye D, et al. *ACS nano*, 2019, 13(4):4 843–4 853.
- [6] Azmin S N H M, et al. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2020, 5(4):248–255.
- [7] 王飞,等. *纤维素科学与技术*, 2014, 22(3):66–70.
Wang Fei, et al. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2014, 22(3):66–70.
- [8] 韩宁宁. 纤维素基生物降解塑料的制备及其性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
Han Ningning. Study on the preparation and properties of cellulose based biodegradable plastics[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [9] Pongsuwan C, et al. *Industrial Crops and Products*, 2022, 180. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114731.
- [10] 边长贤. 纤维素/甲壳素共混膜的制备及应用[D]. 南昌: 江西师范大学, 2012.
Bian Changxian. Preparation and application of cellulose /chitin blend membrane[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2012.
- [11] Xu J, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117277.
- [12] Nigam S, et al. *Environmental Challenges*, 2021, 5. DOI: 10.1016/j.envc.2021.100280.
- [13] 吴进喜. *中国高新技术企业*, 2010(24):6–7.
Wu Jinxi. *China High Technology Enterprises*, 2010(24):6–7.
- [14] Akay O, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 196:98–106.
- [15] 许如梦,等. 醋酸纤维素醋酸纤维素接枝聚乳酸热塑塑料制备与性能[C]//中国化学会第一届全国纤维素学术研讨会论文集. 北京: 中国化学会, 2019:277–278.
Xu Rumeng, et al. Preparation and properties of cellulose acetate grafted polylactic acid thermoplastic[C]//Proceedings of the first national cellulose symposium of the Chinese Chemical Society. Beijing: Chinese Chemical Society, 2019:277–278.
- [16] Nigam S, et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4). DOI:10.1016/j.jece.2021.105424.
- [17] Cai J, et al. *Macromolecules*, 2008, 41(23):9 345–9 351.
- [18] 王其洋. 新一类纤维素生物塑料的构建、结构与性能[D]. 武汉: 武汉大学, 2014.
Wang Qiyang. Construction, structure and properties of a new class of cellulose bioplastics[D]. Wuhan: Wuhan University, 2014.
- [19] Aguilar N M, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238. DOI:10.1016/j.matchemphys.2019.121921.
- [20] 耿红娟. 低温溶解体系中纤维素薄膜与凝胶的制备、结构与性质研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2014.
Geng Hongjuan. Study on the preparation, structure and properties of cellulose film and gel in low temperature dissolution system [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2014.
- [21] García-Depraect O, et al. *Bioresource Technology*, 2022, 344. DOI:10.1016/j.biortech.2021.126265.
- [22] Bátori V, et al. *Waste Management*, 2018, 80:406–413.
- [23] Oyeoka H C, et al. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2021, 6(2):168–185.
- [24] Guzman-Puyol S, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 209:1 985–1 994.
- [25] Guzman-Puyol S, et al. *Food Hydrocolloids*, 2022, 128. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2022.107562.
- [26] Gadaleta G, et al. *Journal Of Environmental Management*, 2022, 318. DOI:10.1016/j.jenvman.2022.115585.
- [27] Yadav N, et al. *Chemosphere*, 2021, 265. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128731.
- [28] Ishigaki T, et al. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2000, 90(4):400–405.
- [29] 霍尔特 D, 等. CN102105074A[P]. 2011-06-22.
Holt D, et al. CN102105074A[P]. 2011-06-22.
- [30] Yadav N, et al. *Biomacromolecules*, 2021, 22(5):2 211–2 223.
- [31] 张元琴, 等. *广州化学*, 1997(4):56–63.
Zhang Yuanqin, et al. *Guangzhou Chemistry*, 1997(4):56–63.
- [32] Bharathi S S K N, et al. *Chemosphere*, 2022, 309. DOI:10.1016/j.chemosphere.2022.136683.
- [33] Merino D, et al. *Green Chemistry*, 2022, 24(12):4 703–4 727.
- [34] Peelman N, et al. *Trends in Food Science & Technology*, 2013, 32 (2):128–141.
- [35] de Moura I G, et al. *Bioplastics from agro-wastes for food packaging applications[M]//Food packaging*. Pittsburgh, USA: Academic Press, 2017:223–263.
- [36] 李林, 等. *工程塑料应用*, 2016, 44(11):40–43, 66.
Li Lin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(11):40–43, 66.
- [37] 霍鹏. *工程塑料应用*, 2016, 44(3):150–153.
Huo Peng. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(3):150–153.
- [38] 程一洲, 等. *工程塑料应用*, 2022, 50(6):172–176.
Cheng Yizhou, et al. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50 (6):172–176.
- [39] 靳小平, 等. *工程塑料应用*, 2021, 49(9):139–144.
Jin Xiaoping, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(9): 139–144.