

细菌纤维素纳米纤维的改性及其复合材料研究进展

于 靖^{1,2}, 孙 莺^{1*}, 王 鹏², 陈 鹏^{2*}, 张永刚²

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 高分子材料系, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省生物基高分子材料技术与应用重点实验室, 宁波市高分子材料重点实验室, 宁波 315201)

摘要:细菌纤维素纳米纤维是一种生物相容性和力学性能优异的天然纳米材料, 具有纯度高、聚合度高、结晶度高、持水性好、长径比大等优点, 可通过多种方法与高分子复合, 其中的关键问题是如何进行改性以提高纳米纤维与高分子界面相容性及纳米纤维在高分子中分散的均匀性, 进而提高复合材料的性能、拓宽应用领域。本文综述了细菌纤维素纳米纤维改性及其复合材料的最新研究进展, 主要包括改性机理、制备方法、性能特点和潜在应用。

关键词:细菌纤维素; 纳米纤维; 纳米复合材料; 改性; 制备方法; 性能

引言

细菌纤维素(BC)是木醋杆菌等细菌发酵产生的纤维素, 由直径 10—100 nm 的纤维构成三维网络织态结构(见图 1a), 每一根纳米纤维又由直径更小的纳米微元纤组成^[1]。与植物纤维素相比, 细菌纤维素不含木质素、半纤维素和果胶等伴生产物^[2], 聚合度可达 6000, 结晶度在 60% 以上^[3], 持水性高达 700 倍干重^[4]。常见的纳米纤维素(见图 1b)主要来源于植物, 需通过酸处理等方法得到, 而细菌纤维素纳米纤维(BC-f)是天然的纳米材料, 且长径比大、可调控范围广, 其还具有良好的生物相容性、优异的物理性能, 在生物合成时其结构、晶形、粒径分布等均可调控^[5]。

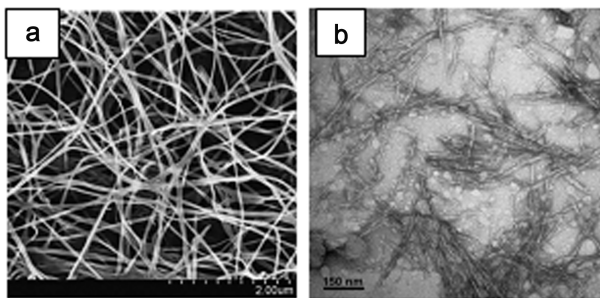


图 1 (a) BC-f SEM 形貌图^[1]; (b) 纤维素纳米晶须 TEM 形貌图^[6]

Figure 1 (a) SEM image of BC-f^[1]; (b) TEM image of CNW^[6]

BC-f 在以上多个方面具有突出的优势, 促使研究者将其应用于高分子复合材料领域, 但其表面有大量活泼羟基, 呈高极性、亲水性状态。一方面, 纤维之间因氢键作用而团聚, 影响其在基体中的分散^[7]; 另一方面, BC-f 与非极性高分子基体之间的界面相容性差, 对 BC-f 进行改性是解决以上问题的关键。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.001

收稿: 2018-09-06; 修回: 2019-02-11;

基金项目: 宁波市重大科技专项(2015S1006);

作者简介: 于靖(1992-), 女, 硕士研究生, 从事细菌纤维素纳米纤维/聚乙烯醇复合纤维的制备与结构性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: pchen@nimte.ac.cn, ellensun@shu.edu.cn.

本文结合国内外最新研究进展,综述了细菌纤维素纳米纤维改性方法和机理以及高分子复合材料的制备、性能及应用。

1 细菌纤维素纳米纤维的改性方法和机理

BC-f 表面改性主要是针对表面羟基,用不同的改性剂^[8]、控制反应条件^[9] 调控纳米纤维间、纳米纤维与高分子之间的相互作用,以优化复合材料的性能。BC-f 改性的方法主要包括破坏氢键并引入功能基团、疏水化、酶处理及偶联剂或相容剂处理。

表 1 细菌纤维素纳米纤维改性方法和机理
Table 1 Modification methods and mechanisms of bacterial cellulose nano-fiber

改性方法	改性剂	改性机理	文献
破坏氢键, 引入官能团	ClCH ₂ COONa	羧甲基化后微元纤间排斥力增大,纤维束散开	[10, 11]
	TEMPO, NaIO ₄	表面羟基氧化成羧基或醛基,与基体中氨基反应,BC-f 内部氢键被削弱	[12, 13]
	NaIO ₄ 和 NaHSO ₃	引入磺酸基与高分子中的氨基静电吸引,有利于高分子树脂充分包覆纳米纤维	[14]
疏水化	OA	BC-f 表面酯化、乙酰化或接枝,从亲水变为疏水,从而增加与疏水基体之间的相容性	[15]
	Ac ₂ O		[16, 17]
	PHEMA, MAH		[18, 19]
酶处理	Endo	去除无定形区,打散纤维束,减少纤维表面缺陷	[20]
偶联剂、相容剂	VTEO, MPS-g-PLA	改变界面化学状态,提高界面相容性	[21~23]

ClCH₂COONa:氯乙酸钠;TEMPO:2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物;NaIO₄:高碘酸钠;NaHSO₃:亚硫酸氢钠;OA:有机酸;Ac₂O:乙酸酐;PHEMA:聚羟乙基甲基丙烯酸酯;MAH:马来酸酐;Endo:里氏内切酶;VTEO:乙烯基-三乙氧硅烷偶联剂;MPS-g-PLA:丙基三甲氧硅烷接枝聚乳酸。

1.1 破坏氢键,引入功能基团

聚苯胺(PANI)是广受关注的导电高分子之一,其易于合成、成本较低、环境稳定性较好,且掺杂与去掺杂可逆。但由于 PANI 的刚性分子链结构,其可加工性及力学性能较差^[24]。Yue 等^[10]以 BC-f 三维网络为模版,用原位氧化聚合法制备 BC-f/PANI 复合凝胶膜。纳米微元纤因氢键作用而紧密团聚,阻碍苯胺在纤维上的聚合,故用氯乙酸钠处理 BC-f 得到羧甲基化 BC-f(CMBC-f),改性前后纳米纤维形貌及结构如图 2 所示。羧甲基化反应后,纳米微元纤之间的氢键被部分破坏,斥力增加,纤维束膨胀,有利于 PANI 在其表面沉积,质子电导率从 $3.76\times10^{-5}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提高到 $2.52\times10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

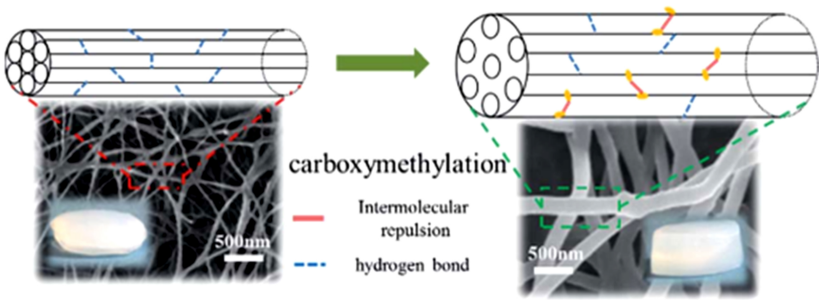


图 2 BC-f 到 CMBC-f 的微结构演变机制^[10]
Figure 2 Mechanism of microstructure evolution from BC-f to CMBC-f^[10]

壳聚糖(CS)是与 BC-f 分子结构相似的天然高分子。Lai 等^[12]将二者复合,并利用 TEMPO 氧化 BC-f,使纤维表面的羟基被氧化成羧基,从而削弱氢键。此外,氧化所形成的 BC-f 羧基与 CS 氨基反应,增强两相间的相互作用。Zheng 等^[25]将双醛基微纤化纤维素(DAMFC)与 CS 复合膜用于吸附阴离子染料刚果红,DAMFC 醛基与 CS 氨基发生席夫碱反应,以 DAMFC 三维网络为基础构建密集的交联网络,显著提高复合膜的力学性能及其在染料溶液中的稳定性。

Gao 等^[13]采用高碘酸氧化的 BC-f 增强明胶(GEL),高碘酸将 BC-f 氧化成双醛细菌纤维素(DABC-f),此体系以 GEL 氨基和 DABC-f 醛基之间的反应为基础,不需额外添加化学交联剂即可将 GEL 固定在 BC-f 上。

Yue 等^[14]采用 NaIO_4 和 NaHSO_3 处理 BC-f 得到磺化 BC-f(SBC-f),借助磺酸基与 PANI 氨基之间的静电吸引,使 PANI 充分包覆纳米纤维,形成连续导电网络(见图 3)。

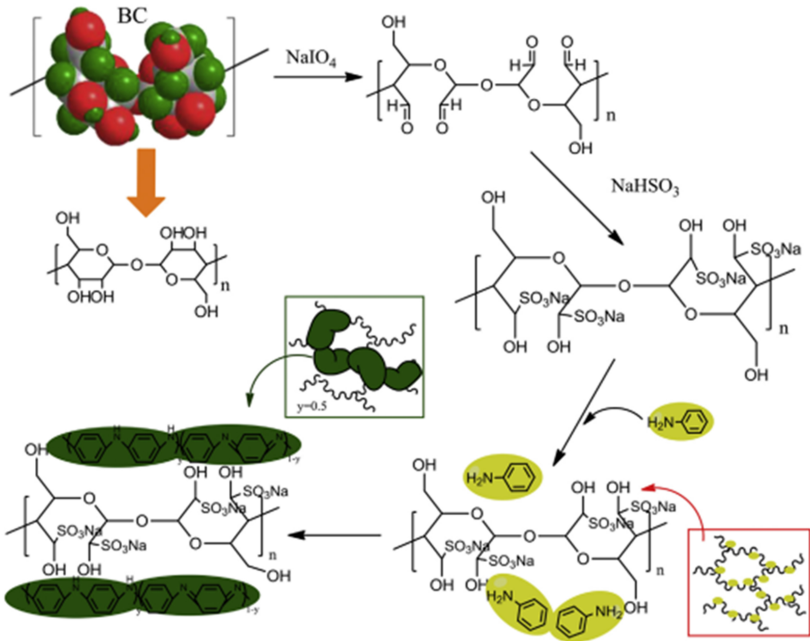


图 3 SBC-f/PANI 复合凝胶膜合成过程示意图^[14]

Figure 3 Synthetic scheme of SBC-f/PANI composite gel membranes^[14]

1.2 疏水化

Lee 等^[15]分别用醋酸、己酸和十二酸与 BC-f 表面羟基发生酯化反应,将亲水表面变得疏水,且疏水性随有机酸碳链长度增大而增强,从而更易分散于疏水的聚乳酸(PLA)中,且两者间的界面相容性提高,界面结合力增强。

Dahman 等^[17]通过乙酸酐处理得到乙酰化 BC-f,再表面接枝羟乙基甲基丙烯酸酯,用以增强连续水凝胶基体聚羟乙基甲基丙烯酸酯。乙酰化不仅提高了改性 BC-f 与基体间的界面结合力,还降低复合材料的吸湿性,减小因吸水而发生的负面效应(如变形)。

Li 等^[18]为优化亲水 BC-f 和疏水 PLA 的界面性能,在 BC-f 表面接枝马来酸酐使其变得疏水,从而提高 BC-f 在 PLA 基体中的分散性和界面相互作用,制得力学性能优异的改性 BC-f/PLA 复合材料。

1.3 酶处理

Woehl 等^[20]发现,BC-f 经木霉菌内切纤维素酶处理后,可对淀粉起到显著的增强作用。并提出两种可能机制:(1)酶处理将 BC-f 之间的无组织区域去除,改善其在淀粉基体中的均匀分散;(2)酶处理减少 BC-f 表面有可能充当裂纹源的微缺陷。

1.4 偶联剂、相容剂处理

如表 1 所列, Hu 等^[21] 用偶联剂(VTEO)提高 BC-f 与不饱和聚酯(UPR)之间的界面粘结强度。VTEO 上的硅烷基团和乙烯基分别与 BC-f 表面的羟基和 UPR 中的不饱和双键反应,从而在 BC-f 与 UPR 基体树脂之间发挥桥接作用,改善复合材料的力学性能。

2 BC-f/高分子纳米复合材料的制备方法 with 性能特点

2.1 BC-f/高分子纳米复合材料的制备方法

BC-f/高分子纳米复合材料的制备方法、典型体系及其优缺点归纳于表 2 中。制备方法的选择或分类依据主要是高分子基体的性质和 BC-f 三维网络结构的保留程度。

绝大多数高分子通过挤出、注塑、热压等热成型方法加工,这些方法也可用于制备 BC-f/高分子纳米复合材料。但由于 BC-f 的耐热性有限,热成型通常会引起过度降解,难以发挥 BC-f 固有的结构与性能优势。因此,原位复合、溶液浸渍等方法被广泛采用。

原位复合法直接将高分子溶解或分散于细菌培养液中,在生产 BC-f 的同时与高分子复合成为纳米纤维膜等,具有绿色环保等优势。溶液浸渍法则是将已制备的 BC-f 分散于高分子溶液中。原位聚合是在 BC-f 三维网络模板上原位引发聚合反应,因而高分子与 BC-f 的结合强度较高,已被用于制备聚吡咯(PPy)和 PANI 基导电复合膜。

表 2 BC-f/高分子纳米复合材料的制备方法
Table 2 Various methods for preparation of BC-f /polymer nanocomposites

制备方法	高分子	BC 类型	主要优点	不足	文献
挤出成型	PLA, PCL, PP	BC, EST-BC			[26~28]
注塑成型	Starch	BC	复合材料密实,纳米纤维	微元纤网络结构可能受到	[29]
热压成型	PLA, Starch	BC	添加量可控性强	一定程度的破坏;仅限	[30, 31]
树脂传递模塑	UPR	SIL-BC		于可热成型的高分子	[32]
原位复合	PVA, Starch, Chitin, CMC, HEC, PCL	BC	高分子树脂分布均匀,保留纤维网络结构经济、环保	高分子可能影响细菌代谢活动,不利于微元纤成形	[33~38]
浸渍法	PHB, PVA, Starch, CS, PEG	BC	保留纤维网络结构,简单易行	界面粘结强度低,溶剂残留	[2, 39~42]
原位聚合	PPy, PAAm, PS, PANI, PMMA, PBA	BC, EBC	保留纤维网络结构,界面粘结强度高,减少高分子溶出	溶剂及引发剂残留	[43~48]
溶液浇铸	NR, Acrylic, PAMPS	EBC, BC, OBC	便于成膜	溶剂残留,洗涤繁琐	[49~51]

PCL:聚己内酯;PP:聚丙烯;Starch:淀粉;PVA:聚乙烯醇;Chitin:几丁质;CMC:羧甲基纤维素;HEC:羟乙基纤维素;PHB:聚羟基丁酸酯;PEG:聚乙二醇;PAAm:聚丙烯酰胺;PS:聚苯乙烯;PMMA:聚甲基丙烯酸甲酯;PBA:聚丙烯酸丁酯;NR:天然橡胶;Acrylic:丙烯酸树脂;PAMPS:聚 2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙基-磺酸;EST-BC:酯化细菌纤维素;BCAc:乙酰化细菌纤维素;SIL-BC:硅烷偶联剂处理细菌纤维素;EBC:酶处理细菌纤维素;OBC:氧化细菌纤维素。

2.2 BC-f/高分子纳米复合材料的性能特点

2.2.1 力学性能 BC-f 的杨氏模量和拉伸强度分别高达 138 和 2 GPa^[52], 优于大多数高分子特别是生物基高分子材料,是难得的兼具绿色环保和优异性能的复合材料增强相^[53, 54]。

Lin 等^[11]将羧甲基化 BC-f(CMBC-f)和海藻酸钠(SA)结合,形成独特的半互穿网络结构(见图 4),得益于离子交联键和“蜂窝状”结构,制得强度、韧性显著提高的生物基可降解复合材料。

Li 等^[18]将马来酸酐接枝 BC-f 并加入 PLA 中制备复合材料,当 BC-f 含量为 6.0%(wt)时,复合材料的拉伸模量比纯 PLA 提高 236%。Tomé 等^[16]等采用乙酰化改性 BC-f 增强 PLA,也得到类似的增强效果,复合材料的弹性模量提升 100%。

本文作者借助物理化学处理制得长径比可控的改性 BC-f, 然后通过湿法纺丝工艺引入到 PVA 中制得系列纳米复合纤维。初步结果表明: 添加少量 BC-f(1.0%(wt)), 即可使纤维拉伸强度与弹性模量分别提升 15% 和 56%, 这是因为在拉伸流作用下, 高度取向的 BC-f 能够促进 PVA 的分子取向和结晶^[55, 56]。

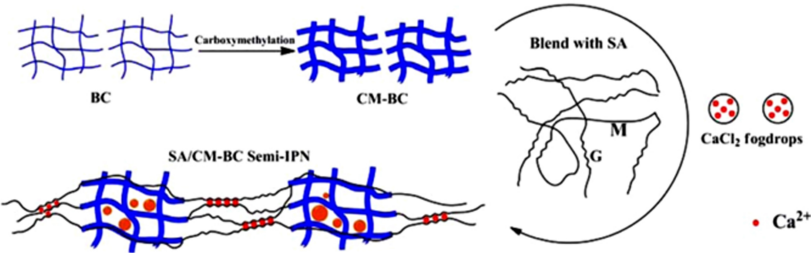


图 4 CMBC-f 复合物半互穿结构形成过程示意图^[11]
Figure 4 Formation process for the composite with a semi-IPN structure^[11]

2.2.2 热性能 BC-f 自身热降解温度较高(290℃)^[48], 且易与亲水性高分子基体形成氢键, 从而使复合材料的稳定性得以提升。

Lee 等^[8]将 5.0%(wt)的 BC-f 加入到 PLA 中, 使其热分解温度从 256℃ 提高到 279℃。Shim 等^[57]制备了 PVA/BC-f 复合材料, 少量的 BC-f(7%(wt))即可使初始分解温度提高到 350℃ 左右, 高于 PVA(270℃)和 BC-f(290℃), 这归因于两相之间通过氢键形成物理交联, 氢键在破坏过程中吸收热量。

2.2.3 光学性能 由于 BC-f 的纳米尺寸且分布较窄, 即使在较高含量下仍保持透明高分子材料较高的透光率。Ifuku 等^[52]利用 BC-f 增强丙烯酸树脂, 并通过乙酰化提高复合材料透明度。复合材料的透光率和纤维与树脂之间的相容性有关。BC-f 表面乙酰化后变得疏水, 与丙烯酸树脂的相容性提高, 树脂可快速渗透进入 BC-f 形成的孔洞结构, 使可见光在两相界面处的散射减弱。

2.2.4 电性能 将 BC-f 与 PANI、PPy 等导电高分子复合, 解决了此类高分子电学性能优异而力学性能不足等问题。Wang 等^[58]以 BC-f 三维网络为模版, 通过吡咯原位聚合形成聚吡咯包覆的 TEMPO 氧化细菌纤维素(TOBC)核-壳复合网络(见图 5), 此复合膜的比电容高达 153 F/g, 且循环稳定性优异。Lay 等^[59]制备出比电容更高(192 F/g)的 PPy/BC-f 复合膜。

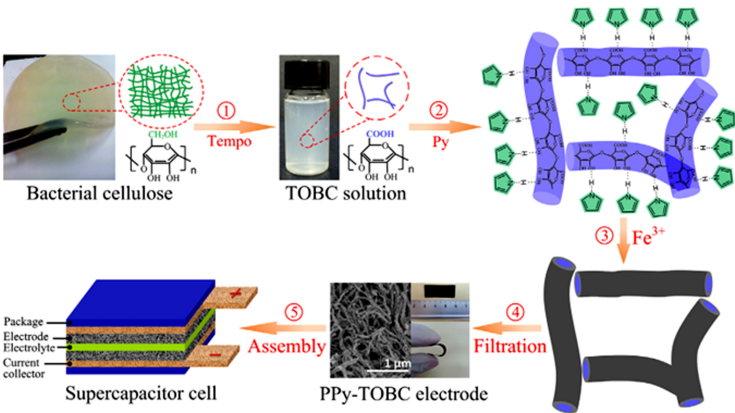


图 5 PPy-TOBC 超级电容器电池制备过程及结构示意图^[58]
Figure 5 Schematic illustration of preparation and layered structure of supercapacitor cell^[58]

3 BC-f/高分子纳米复合材料的应用

BC-f/高分子纳米复合材料在光/电学元件、生物医用和离子吸附等特殊、高附加值领域具有诱人的应用前景(见表 3)。例如,基于其光学透明性、高强韧、高极性等,可用于研制新型显示器件、传感器及柔性电极等光/电学元件;在生物医用领域,BC-f 与 PHEMA、PVA、CS、明胶等复合,可用作组织工程支架、人造角膜、伤口敷料和关节软骨等。

表 3 BC-f/高分子纳米复合材料的代表性应用
Table 3 Representative applications of BC-f/polymer nanocomposites

应用	基体	主要特征	文献
显示器件	PHB	强度提高, PHB 球晶尺寸及 BC-f 直径均小于可见光波长,故透光率高	[60]
生物化学传感器	PANI	兼有生物相容性和导电性,BC-f 弥补了 PANI 刚性和脆性大的缺陷	[47]
柔性电极	PANI, PPy	电导率高,柔韧性	[59, 61]
组织支架	PHEMA	无细胞毒性,适合细胞附着和增殖	[62]
人造角膜	PVA	高含水量,透光率高,合适的紫外线吸收,强度提高	[63]
伤口敷料	CS	亲水性,生物相容性好,持水性好,抗菌性,有助于伤口愈合	[42]
关节软骨	GEL	高强高韧,摩擦系数仅为 10^{-3} ,与人体关节软骨摩擦系数相当	[64]
包装材料	AX	透明性好,生物可降解,油脂和氧气阻隔性,力学性能的湿度敏感性降低	[65]
离子吸附	CMC	比表面积大,对铜离子和铅离子的吸附效率高,1 h 内达到吸附平衡	[66]

AX:阿拉伯木聚糖;其它缩写说明参见表 1、表 2。

4 结语

BC-f 具有独特的原生三维纳米网络结构、良好的生物相容性及优异的力学性能,是难得的兼具多种优越属性的复合材料增强相,已引起越来越多研究者的关注。但 BC-f 与其它纳米材料一样,在与高分子材料进行复合时也面临诸多问题,例如必须通过有效的改性实现 BC-f 在高分子基体中均匀分散,并改善其与非极性高分子基体之间的相容性,这是一项极具挑战性的工作,一旦取得突破,将进一步拓宽 BC-f 的应用领域。

参考文献:

[1] Hu W, Chen S, Xu Q, Wang H. Carbohydr Polym, 2011, 83 (4): 1575~1581.
[2] Cai Z J, Kim J. Cellulose, 2010, 17 (1): 83~91.
[3] Grande C J, Torres F G, Gomez C M, Troncoso O P, Canet-Ferrer J, Martinez-Pastor J. Mater Sci Eng C, 2009, 29 (4): 1098~1104.
[4] Chang S T, Chen L C, Lin S B, Chen H H. Food Hydrocoll, 2012, 27 (1): 137~144.
[5] 叶代勇. 化学进展, 2007, 19 (10): 1568~1575.
[6] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Compos Sci Technol, 2007, 67 (11-12): 2535~2544.
[7] Avila Ramirez J A, Suriano C J, Cerrutti P, Foresti M L. Carbohydr Polym, 2014, 114: 416~423.
[8] Lee K Y, Blaker J J, Bismarck A. Compos Sci Technol, 2009, 69 (15-16): 2724~2733.
[9] Avila Ramirez J A, Gomez Hoyos C, Arroyo S, Cerrutti P, Foresti M L. Carbohydr Polym, 2016, 153: 686~695.
[10] Yue L N, Zheng Y D, Xie Y J, Liu S M, Guo S L, Yang B W, Tang T Z. RSC Adv, 2016, 6 (73): 68599~68605.
[11] Lin Q H, Zheng Y D, Ren L L, Wu J, Wang H, An J X, Fan W. J Appl Polym Sci, 2014, 131 (3): 39848.
[12] Lai C, Zhang S J, Chen X C, Sheng L Y. Cellulose, 2014, 21 (4): 2757~2772.
[13] Gao C, Yan T, Dai K R, Wan Y Z. Cellulose, 2012, 19 (3): 761~768.

- [14] Yue L N, Xie Y J, Zheng Y D, He W, Guo S L, Sun Y, Zhang T, Liu S M. *Compos Sci Technol*, 2017, 145: 122~131.
- [15] Lee K Y, Quero F, Blaker J J, Hill C A S, Eichhorn S J, Bismarck A. *Cellulose*, 2011(18): 595~605.
- [16] Tomé L C, Pinto R J B, Trovatti E, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A. *Green Chem*, 2011, 13 (2): 419.
- [17] Dahman Y, Oktem T. *J Appl Polym Sci*, 2012, 126 (S1): E188~E196.
- [18] Li Z Q, Zhou X D, Pei C H. *Polym Plast Technol Eng*, 2010, 49 (2): 141~146.
- [19] Volynets B, Nakhoda H, Ghalia M A, Dahman Y. *Fiber Polym*, 2017, 18 (5): 859~867.
- [20] Woehl M A, Canestraro C D, Mikowski A, Sierakowski M R, Ramos L P, Wypych F. *Carbohydr Polym*, 2010, 80 (3): 866~873.
- [21] Hu L, Wan Y, He F, Luo H L, Liang H, Li X, Wang J. *Mater Lett*, 2009, 63 (22): 1952~1954.
- [22] Li Z Q, Zhou X D, Pei C H. *Int J Polym Anal Charact*, 2010, 15 (4): 199~209.
- [23] 黄 远, 万怡灶, 扈 立, 何 芳, 王玉林. *复合材料学报*, 2008, 25 (6): 140~145.
- [24] 陈 飞. *导电聚苯胺纳米复合材料的制备、性能及其应用研究*. 兰州大学, 2014.
- [25] Zheng X J, Li X X, Li J Y, Wang L W, Jin W J, Liu J, Pei Y, Tang K. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107 (Pt A): 283~289.
- [26] Sukyai P, Sriroth K R, Lee B H, Kim H J. *Appl Mech Mater*, 2011, 117-119: 1343~1351.
- [27] Gea S, Reynolds C T, Roohpur N, Soykeabkaew N, Wirjosentono B, Bilotti E, Peijs T. *J Biobased Mater Bio*, 2010, 4 (4): 384~390.
- [28] Wang B, Yang D, Zhang H R, Huang C, Xiong L, Luo J, Chen X D. *Polymers*, 2016, 8 (4): 129.
- [29] Martins I M G, Magina S P, Oliveira L, Freire C S R, Silvestre A J D, Neto C P, Gandini A. *Compos Sci Technol*, 2009, 69 (13): 2163~2168.
- [30] Quero F, Nogi M, Yano H, Abdulsalami K, Holmes S M, Sakakini B H, Eichhorn S J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2 (1): 321~330.
- [31] Silva A D, Nievola L M, Tischer C A, Mali S, Faria-Tischer P C S. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130 (5): 3043~3049.
- [32] Gao C, Wan Y Z, He F, Liang H, Luo H L, Han J. *Adv Polym Tech*, 2011, 30 (4): 249~256.
- [33] Dług A, Kaczmarek H. *Fibres Text East Eur*, 2014, 22, 6(108): 69~74.
- [34] Yin N, Chen S Y, Cao Y M, Wang H M, Wu Q K. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35 (3): 354~364.
- [35] Butchosa N, Brown C, Larsson P T, Berglund L A, Bulone V, Zhou Q. *Green Chem*, 2013, 15: 3404~3413.
- [36] Sanchis M J, Carsi M, Gomez C M, Culebras M, Gonzales K N, Torres F G. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 353~360.
- [37] Zhou Q, Malm E, Nilsson H, Larsson P T, Iversen T, Berglund L A, Bulone V. *Soft Matter*, 2009, 5 (21): 4124.
- [38] Figueiredo A R, Silvestre A J, Pascoal Neto C, Freire C S. *Carbohydr Polym*, 2015, 132: 400~408.
- [39] Barud H S, Souza J L, Santos D B, Crespi M S, Ribeiro C A, Messaddeq Y, Ribeiro S J L. *Carbohydr Polym*, 2011, 83 (3): 1279~1284.
- [40] Gea S, Bilotti E, Reynolds C T, Soykeabkaew N, Peijs T. *Mater Lett*, 2010, 64 (8): 901~904.
- [41] Wan Y Z, Luo H, He F, Liang H, Huang Y, Li X L. *Compos Sci Technol*, 2009, 69 (7-8): 1212~1217.
- [42] 蔡志江. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28 (6): 121~124.
- [43] Xu J, Zhu L G, Bai Z K, Liang G J, Liu L, Fang D, Xu W L. *Org Electron*, 2013, 14 (12): 3331~3338.
- [44] Velichko E V, Buyanov A L, Saprykina N N, Chetverikov Y O, Duif C P, Bouwman W G, Smyslov R Y. *Eur Polym J*, 2017, 88: 269~279.
- [45] Buyanov A L, Gofman I V, Revel'skaya L G, Khripunov A K, Tkachenko A A. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2010, 3 (1): 102~111.
- [46] Peng K, Wang B, Chen S Y, Zhong C Y, Wang H P. *J Macromol Sci Pt B*, 2011, 50 (10): 1921~1927.
- [47] Lee H J, Chung T J, Kwon H J, Kim H J, Tze W T Y. *Cellulose*, 2012, 19 (4): 1251~1258.
- [48] Lacerda P S, Barros-Timmons A M, Freire C S, Silvestre A J, Neto C P. *Biomacromolecules*, 2013, 14 (6): 2063~2073.
- [49] Phomrak S, Phisalaphong M. *J Nanomater*, 2017: 1~9.
- [50] Trovatti E, Oliveira L, Freire C S R, Silvestre A J D, Pascoal Neto C, Cruz Pinto J J C, Gandini A. *Compos Sci Technol*, 2010, 70 (7): 1148~1153.
- [51] Wang F, Jeon J H, Kim S J, Park J O, Park S. *J Mater Chem B*, 2016, 4 (29): 5015~5024.
- [52] Ifuku S, Nogi M, Abe K, Handa K, Nakatsubo F, Yano H. *Biomacromolecules*, 2007, 8 (6): 1973~1978.
- [53] Qiu K, Netravali A N. *J Mater Sci*, 2012, 47 (16): 6066~6075.
- [54] 郭 婷, 刘 雄. *食品科学*, 2014, 35 (3): 285~289.
- [55] Uddin A J, Araki J, Gotoh Y. *Compos: Pt A*, 2011, 42 (7): 741~747.
- [56] Shrestha S, Montes M, Schueneman G T, Snyder J F, Youngblood J P. *Compos Sci Technol*, 2018, 167 (2018): 482~488.
- [57] Shim H, Dobashi A, Uyama H. *Chem Lett*, 2016, 45 (1): 51~53.
- [58] Wang F, Kim H J, Park S, Kee C D, Kim S J, Oh I K. *Compos Sci Technol*, 2016, 128: 33~40.

- [59] Lay M, González I, Tarrés J A, Pellicer N, Bun K N, Vilaseca F. Eur Polym J, 2017, 91: 1~9.
- [60] Cai Z J, Yang G. Mater Lett, 2011, 65 (2): 182~184.
- [61] Hu W L, Chen S Y, Yang Z H, Liu L T, Wang H P. J Phys Chem B, 2011, 115 (26): 8453~8457.
- [62] Figueiredo A G, Figueiredo A R, Alonso-Varona A, Fernandes S C, Palomares T, Rubio-Azpeitia E, Barros-Timmons A, Silvestre A J, Pascoal Neto C, Freire C S. Biomed Res Int, 2013, 2013: 1~14.
- [63] Wang J H, Gao C, Zhang Y S, Wan Y Z. Mater Sci Eng C, 2010, 30 (1): 214~218.
- [64] Nakayama A, Kakugo A, Gong J P, Osada Y, Takai M, Erata T, Kawano S. Adv Funct Mater, 2004, 14 (11): 1124~1128.
- [65] Stevanic J S, Joly C, Mikkonen K S, Pirkkalainen K, Serimaa R, Rémond C, Toriz G, Gatenholm P, Tenkanen M, Salmén L. J Appl Polym Sci, 2011, 122 (2): 1030~1039.
- [66] Chen S Y, Zou Y, Yan Z Y, Shen W, Shi S K, Zhang X, Wang H P. J Hazard Mater, 2009, 161 (2-3): 1355~1359.

Advances in Bacterial Cellulose Nano-fiber Modification and Its Composites

YU Jing^{1,2}, SUN Ying^{1*}, WANG Peng², CHEN Peng^{2*}, ZHANG Yong-gang²

(1. *Department of Polymer Materials, College of Materials Science and engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*; 2. *Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, CAS, Zhejiang*

Key Laboratory of Bio-based Polymeric Materials Technology and Application,

Ningbo Key Laboratory of polymer materials, Ningbo 315201, China)

Abstract: Bacterial cellulose nano-fiber is a kind of natural nano material with excellent biocompatibility and mechanical properties. It also has the advantages of high purity, high degree of polymerization, high crystallinity, good water holding capacity and large aspect ratio. A variety of methods can be used to combine bacterial cellulose nano-fiber and polymers. The key challenge is how to modify it to improve the interfacial compatibility of nano-fiber and polymer and the uniformity of nano-fiber in polymer, thereby improving the properties of composites and expanding its applications. In this paper, the latest research progress on the modification of bacterial cellulose nano-fiber and their composites are briefly reviewed, including modification mechanisms, preparation methods, performance characteristics and potential applications.

Key words: Bacterial cellulose; Nano-fiber; Nanocomposites; Modification; Preparation methods; Performance