

## 纳米纤维素在可降解包装材料中的应用

郝冰玉<sup>1</sup>, 唐亚丽<sup>1,2</sup>, 卢立新<sup>1,2</sup>, 王军<sup>1,2</sup>, 丘晓琳<sup>1,2</sup>

(1.江南大学, 无锡 214122; 2.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** **目的** 综述纳米纤维素在可降解包装材料中的应用研究。**方法** 总结国内外纳米纤维素在包装领域的最新研究, 简述纳米纤维素的制备方法与特性, 详细介绍纳米纤维素在生物质薄膜材料、生物质发泡材料、缓释抗菌材料和纸张中的应用研究, 以及纳米纤维素功能性材料在包装中的研究进展, 并讨论纳米纤维素应用在食品包装中的安全问题。**结果** 纳米纤维素性能优异、绿色环保, 作为可降解包装材料的增强成分可以提高复合材料的力学性能和阻隔性能, 并可赋予材料特殊的功能。**结论** 纳米纤维素在包装领域有着巨大的应用潜力, 利用农作物及其剩余物制备纳米纤维素拥有广阔的发展前景。

**关键词:** 纳米纤维素; 包装材料; 可降解材料; 生物质材料; 功能性材料

**中图分类号:** TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)01-0019-07

## Application of Nano-cellulose in Degradable Packaging Materials

QIE Bing-yu<sup>1</sup>, TANG Ya-li<sup>1,2</sup>, LU Li-xin<sup>1,2</sup>, WANG Jun<sup>1,2</sup>, QIU Xiao-lin<sup>1,2</sup>

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** The work aims to review the research on the application of nano-cellulose in degradable packaging materials. The latest researches on the nano-cellulose applied in the field of packaging at home and abroad were summarized. The preparation methods and characteristics of nano-cellulose were briefly discussed. The researches on the nano-cellulose applied in biomass film materials, biomass foaming materials, slow release antibacterial materials and paper, as well as the research progress of nano-cellulose functional materials applied in packaging were introduced in details. The safety of nano-cellulose applied in food packaging was discussed. Nano-cellulose was environment friendly with excellent properties and it could improve the mechanical and barrier properties of composites as an enhanced component of degradable packaging materials, and it also could endow the materials with special functions. Nano-cellulose has huge potentials to be applied in the field of packaging. Preparation of nano-cellulose with crops and their leftovers has wide development prospects.

**KEY WORDS:** nano-cellulose; packaging materials; degradable materials; biomass materials; functional materials

包装材料的发展要求之一是降低对环境的污染, 以天然可再生生物质资源为原料, 生产环境友好型可降解包装材料是各国包装界争相研究的课题, 但纯生物质高分子材料往往性能不佳, 限制了其包装应用<sup>[1]</sup>。以天然纤维素中提取的纳米纤维素为增强组分, 即使很低的用量也可使复合材料的性能发生巨大改变, 其不但可以提高复合材料的力学和阻隔

性能, 还具有可自然降解、不产生环境污染的优越特性。近年来, 国内外涌现出大量以生物质材料为基体, 以纳米纤维素为增强成分来制备可降解纳米复合材料的研究, 同时纳米纤维素功能性包装材料也不断被报道, 纳米纤维素在新型可降解包装材料中的应用研究方兴未艾。

收稿日期: 2016-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(31101376, 31671909); 中央高校基本科研基金(JUSRP51406A)

作者简介: 郝冰玉(1989—), 男, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通讯作者: 唐亚丽(1982—), 女, 博士, 江南大学副教授, 主要研究方向为食品包装。

## 1 纳米纤维素简介

纤维素是地球上存在最多的可再生天然物质,植物每年通过光合作用能生产出亿万吨的纤维素,其来源丰富、质轻价廉、可自然降解,拥有巨大的开发价值<sup>[2-3]</sup>。纳米纤维素(NC)是由天然纤维素细化成的直径为0~100 nm的纳米级生物质材料,天然纤维素通过物理、化学、生物或相结合的方法解离可制得纳米纤维素。化学法可通过酸解<sup>[4]</sup>、酶解<sup>[5]</sup>、TEMPO催化氧化<sup>[6]</sup>等来实现,制备时可进行表面改性,在纳米纤维素表面引入新的功能基团,但制备过程产生大量废液,不环保;物理法可通过超声破碎<sup>[7]</sup>、高压均质<sup>[8]</sup>、高速搅拌<sup>[9]</sup>等来实现,所得纳米纤维素长径比高,无废液污染,但能源消耗量大,器材昂贵,制备过程难以实现连续化;合成法可通过醋酸杆菌合成<sup>[10]</sup>、静电纺丝<sup>[11]</sup>等来实现,产物易于调控,制备过程绿色环保,适合工业化生产,但反应条件要求苛刻,制备速率较慢。不同制备方法所得纳米纤维素的微观形貌不同,依形貌的不同,纳米纤维素可主要分为3类,即针棒状的纳米微晶纤维素(NCC)、纤丝状的纤维素纳米纤维(CNF)和网络状的微纤化纤维素(MFC)。

纳米纤维素作为从天然纤维素中提取出来的纳米级高分子材料,不仅具有资源丰富、可再生和可降解的优点,而且拥有高弹性模量、高抗张强度和高结晶度。另外,纳米纤维素还兼具纳米材料的大比表面积、高反应活性、小尺寸效应等特性,且长径比大,表面有大量羟基、可进行特定化学修饰,具有良好的生物相容性和特异的光学性能<sup>[12-13]</sup>。纳米纤维素在众多领域中具有广阔的应用前景,可用作高聚物增强组分、薄膜阻隔材料、造纸增强剂等,添加到生物质材料中还能够提高复合材料的耐磨性<sup>[14]</sup>。

## 2 纳米纤维素增强可降解薄膜材料的研究

### 2.1 聚乳酸薄膜

聚乳酸是以乳酸为主要原料,再经聚合得到的高聚物, Fortunatia 等<sup>[15]</sup>在聚乳酸树脂基体中分别添加纳米微晶纤维素(CNC)和经表面改性的纳米微晶纤维素(s-CNC),用溶液浇铸法制备纳米生物复合薄膜。经表面改性后,s-CNC表面的活性剂能够促进s-CNC在聚乳酸基体中的分散,并促使s-CNC和聚乳酸基体之间产生更好的交互作用。Khoo 等<sup>[16]</sup>采用溶液铸膜法制备聚乳酸(PLA)/CNC复合薄膜,研究发现,当CNC质量分数为5%时能够作为聚乳酸的成核剂,且PLA/CNC纳米复合材料的分解温度高于纯PLA材料。Ali 等<sup>[17]</sup>先通过酯化对纤维素纳米纤丝(CNF)进行表面改性,以提高CNF与生物质高聚物的界面附着力,再掺杂CNF到聚乳酸基质中制备纳米复合薄

膜;结果显示,CNF质量分数为5%时的复合薄膜,其弹性模量从1.17 GPa增加到2.12 GPa,且拉伸强度增加了100%。

### 2.2 多糖类薄膜

#### 2.2.1 纳米纤维素/热塑性淀粉基复合薄膜

Chen 等<sup>[18]</sup>将从土豆皮中提取的纳米微晶纤维素(CNC)用作增强相和水蒸气阻隔材料,制备了纳米微晶纤维素/热塑性淀粉复合膜,结果显示,掺杂CNC质量分数为2%的复合膜,其拉伸强度提高了33%,但CNC对热塑性淀粉基复合膜的透湿性没有影响。Savadekar 等<sup>[19]</sup>通过溶液浇铸法制备了热塑性淀粉(TPS)/纤维素纳米纤维(NCF)复合膜,所得复合薄膜与纯淀粉膜相比显示出更高的抗张强度,添加质量分数为0.4%的NCF可使TPS/NCF复合薄膜的抗张强度比纯淀粉膜提高46.10%,但断裂伸长率降低;研究还指出,NCF可降低复合薄膜的水蒸气和氧气透过率,从而显示出更好的阻隔性能。Surakit 等<sup>[20]</sup>的研究也得到了类似的结果,在将纤维素纳米纤维添加到热塑性淀粉后,复合材料的弹性模量和抗湿性能都有所提高,这与Chen等的研究结果不同。

#### 2.2.2 纳米纤维素/壳聚糖基复合薄膜

母军等<sup>[21]</sup>研究了纳米纤维素(NCC)含量对壳聚糖基复合膜性能的影响,研究发现,随NCC含量的增加,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高,但透湿量先增加后减少,这可能与NCC的自聚合有关。周婧<sup>[22]</sup>通过二次加碱溶媒法对花生壳微晶纤维素进行醚化改性,再将改性花生壳微晶纤维素与壳聚糖共混制备可食膜,结果表明,改性花生壳微晶纤维素可以显著提高可食膜的抗拉强度和水蒸气阻隔性能。

#### 2.2.3 纳米纤维素/海藻酸盐基复合薄膜

郭正旭等<sup>[23]</sup>以浇铸法制得脱脂棉纳米晶纤维素/海藻酸钙复合膜,纳米晶纤维素在复合膜中分散良好,加入纳米晶纤维素后,复合膜的抗拉强度和断裂伸长率显著增大,而吸水性、透湿性和透光率显著减小。刘翠云等<sup>[24]</sup>制备了纳米纤维素/海藻酸钠复合膜,复合膜的拉伸强度随纳米纤维素用量的增加先升高后降低,而断裂伸长率逐渐减小;另外,纳米纤维素的添加还降低了复合膜的吸湿率,显著提高了复合膜对水蒸气的阻隔性能。

### 2.3 蛋白类薄膜

#### 2.3.1 纳米纤维素/胶原蛋白基复合薄膜

李卫昌<sup>[25]</sup>制备了胶原/纳米微晶纤维素(CNCs)复合膜,较低含量的CNCs在复合膜中分散良好,显著改善了复合膜的力学性能,CNCs质量分数为7%的复合膜的抗张强度约为纯胶原膜的2.4倍。卢天鸿<sup>[26]</sup>

经高碘酸钠氧化纳米纤维素制备了双醛基纳米纤维素，并根据胶原蛋白上的氨基可以与双醛基纳米纤维素上的醛基在室温下自主反应生成席夫碱键的原理，制备了纳米纤维素/胶原蛋白复合膜，在双醛基纳米纤维素与胶原蛋白的结合过程中，双醛基纳米纤维素的纤丝与胶原蛋白的纤丝互相缠结，形成了更为密集的网状结构，且随着胶原蛋白含量的增加，这种网状结构越来越紧密。

### 2.3.2 纳米纤维素/大豆蛋白基复合薄膜

陈观福寿<sup>[27]</sup>研究了静电纺丝纤维素纳米纤维增强大豆分离蛋白膜的效果，其先经静电纺丝、水解处理制备不同取代度的醋酸纤维素纳米纤维膜，再与大豆分离蛋白复合制备纤维素纳米纤维/大豆分离蛋白复合膜；研究发现，复合膜中增强相纳米纤维与生物质基体大豆分离蛋白具有良好的界面相互作用，力学性能得到了提高，且在较高纳米纤维含量的情况下复合膜仍具有较好的光透过性。

### 2.3.3 纳米纤维素/蚕丝蛋白基复合薄膜

Yasutomo 等<sup>[28]</sup>通过浇铸法制备了微晶纤维素/蚕丝蛋白复合膜，研究指出，2 种材料能够以任意比例混合得到宏观上均匀的复合膜。Cho 等<sup>[29]</sup>利用蚕丝蛋白的亲水性基体能与纤维素纳米纤维中的大量羟基相互作用，使纤维素纳米纤维在溶剂中稳定分散的性质，通过溶液浇铸法制备出了透明的蚕丝蛋白/纤维素纳米纤维复合薄膜；制得的复合薄膜保持了高透明度，可见光透过率为 75%；与纯蚕丝蛋白膜相比，复合膜的机械强度增加了 44%，弹性模量提高了 35%。

## 3 纳米纤维素在纸张中的应用

### 3.1 增强填料

陈翠<sup>[30]</sup>论述了纳米纤维素作为纸张增强剂的应用试验，试验中纳米纤维素质量分数为 1%~2%，同时添加质量分数为 1% 的阳离子淀粉，加入纳米纤维素后，成纸抗张强度明显提高；在保持相同的强度性能下，添加纳米纤维素可使成纸定量减少 8 g/m<sup>2</sup>。欧阳昌礼等<sup>[31]</sup>将微纤化纤维素(MFC)与纸浆混合抄片，结果纸张的力学性能发生了不同的变化，即撕裂度降低，抗张强度和耐折度提高。Sun 等<sup>[32]</sup>将经高碘酸钠氧化的纤维素纳米晶体(CNC)用作纸张增强剂，在氧化 CNC 质量分数为 1.2% 时，纸张的干抗张指数提高了 32.6%，湿抗张指数达到 3.08 N·m/g。

### 3.2 增强涂层

薛彬<sup>[33]</sup>发现在纸张表面涂布微纳米纤维素后，微纳米纤维素与原纸纤维通过氢键作用产生牢固粘附，同时微纳米纤维素能够填充原纸的表面空隙，使得涂

布后的纸张表面更加平滑，力学性能也有所提高，透气性降低。El-Wakil 等<sup>[34]</sup>在原色牛皮纸表面涂布含有 CNC (质量分数为 7.5%) 和二氧化钛 (质量分数为 0.6%) 的小麦面筋纳米复合涂层，经 3 层涂布，涂层厚度约为 10.7 μm，可以使牛皮纸的力学性能 (断裂伸长和耐破度) 提高 50% 以上。纳米纤维素涂层还可以改善原纸的阻隔性，Lavoine 等<sup>[35]</sup>用 CNF 悬浮液涂布纸张，结果显示，7 g/m<sup>2</sup> 的 CNF 涂层使纸张的空气透过率降低了 70%，拉伸性能也有所提高。

### 3.3 高透明薄膜

当纤维素纳米纤维密集聚集且纤维之间的空隙小到足以避免光散射时，仅由纤维素纳米纤维制成的薄膜是光学透明的<sup>[36]</sup>。胡月<sup>[37]</sup>等将从木粉中提取的纳米纤维素经真空过滤制备出了高强度透明的纳米纤维素膜，所得薄膜的拉伸强度达到 101.79 MPa，可见光透过率为 86.9%。Zoheb 等<sup>[38]</sup>先经真空过滤制备纤维素纳米纤维单层膜，然后通过浸渍涂敷表面改性的纤维素纳米晶体制备纳米纤维素多层膜，研究发现，通过控制干燥条件和丙酮处理可以定制膜的比表面积、孔隙结构、水通量和湿强度。

Xu 等<sup>[39]</sup>研究了一种利用无机盐溶液溶解和交联纤维素制备纳米纤维素薄膜的方法，其先用质量分数为 68% 的 ZnCl<sub>2</sub> 溶液溶解纤维素，Zn<sup>2+</sup> 能够削弱构成纤维素强度的氢键，纤维素内部和纤维素间氢键的断裂使纤维素溶解，并形成锌-纤维素单链；然后通过添加 Ca<sup>2+</sup> 促进锌-纤维素单链之间的结合，形成纳米纤维，并产生胶凝溶液，最后再经流延法制备出了纳米纤维素薄膜，所得薄膜不但具有可降解性，而且具有高强度和高透明性。

## 4 纳米纤维素在生物质发泡材料中的应用

生物质发泡材料可循环再生、可生物降解，与石油基合成泡沫材料相比，不仅具有环保优势，而且综合成本较低。薛栋杰等<sup>[40]</sup>采用蔗渣纤维和阳离子淀粉为主要原料，以纳米纤维素为增强剂，聚乙烯醇为胶粘剂，碳酸氢钠和碳酸氢铵为复合发泡剂，制备出了植物纤维类缓冲包装材料。在发泡缓冲材料中，纳米纤维素主要是通过其表面含有的大量羟基增强纤维间的胶粘作用，又由于纳米纤维素的小分子结构，其相容性较好，具有比阳离子淀粉更好的分散性和粘结效果，加入纳米纤维素的发泡缓冲材料具有很好的力学强度。林梦霞<sup>[41]</sup>以聚乳酸为基体，纳米纤维素为增强相，聚乙二醇为增容剂，经超临界 CO<sub>2</sub> 发泡制备聚乳酸/纳米纤维素微孔发泡材料；研究发现，纳米纤维素可以提高材料的熔体强度，改善发泡性能，并且在发泡体系中起到了异相成核的作用，泡孔密度在一

定范围内随纳米纤维素的增加而提高。

## 5 纳米纤维素在缓释抗菌材料中的应用

纳米纤维素比表面积大、表面多孔、含有大量羟基、具有吸附性,这使纳米纤维素成为优良的缓释抗菌材料载体。Carlo 等<sup>[42]</sup>制备了一种含有天然活性抗菌分子(溶菌酶)的纳米级微纤化纤维素(MFC)薄膜,并分别以水和水/乙醇溶液为食物模拟物,测试薄膜中溶菌酶的释放速率;结果显示,在测试的早期阶段,MFC 薄膜能够防止溶菌酶的快速释放,是一种合适的抗菌溶菌酶载体。Nathalie 等<sup>[43]</sup>以 MFC 形成的纳米多孔网络结构作为微粒控释层,以咖啡因作为分子模型,以纸张为基材,在水溶液中进行 MFC 的控释缓释作用研究;测试样品的制备采用 3 种不同的方法,即纸张直接在咖啡因溶液中浸渍、纸张在咖啡因溶液中浸渍后涂布 MFC 涂层、咖啡因和 MFC 混合后涂布在纸张上。结果显示,先在咖啡因溶液中浸渍后涂布 MFC 涂层(涂布量约为  $7 \text{ g/m}^2$ )的样品能够在更长一段时间内释放咖啡因,涂布 MFC 和咖啡因混合物的样品其咖啡因的释放速度最慢。这为控释抗菌包装材料的研发提供了一个新思路,MFC 可以作为控释包装材料聚合物网络结构的微量组分来延缓活性分子的释放。

Jang 等<sup>[11]</sup>在碱性条件下,经静电纺丝、紫外线辐照与后脱乙酰基作用制备了包含  $\text{Ag}^+$  或 Ag 纳米粒子的醋酸纤维素纳米纤维基复合材料,所得复合材料中的抗菌活性成分  $\text{Ag}^+$  或 Ag 纳米粒子均对革兰氏阴性大肠杆菌和革兰氏阳性金黄色葡萄球菌表现出抗菌作用。Hu 等<sup>[44]</sup>以纳米多孔的细菌纤维素(BC)薄膜为纳米反应器,通过在硝酸银和氯化钠溶液中重复交替浸渍 BC 薄膜,在其上原位合成 AgCl 纳米颗粒,从而制备出了一种具有高亲水性和强抗菌活性的纳米复合材料;制备过程中通过调节溶液浓度等合成参数,可控制合成的 AgCl 纳米颗粒的大小和粒径分布;AgCl 纳米颗粒在细菌纤维素薄膜表面和网络结构内部均匀分散,同时薄膜显示出对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的高抗菌活性。

## 6 纳米纤维素功能性材料在包装中的应用

### 6.1 纳米纤维素基气凝胶材料

纳米纤维素基气凝胶是一种以纳米纤维素三维网络结构为基础的生物物质聚合物材料,与传统气凝胶相比,可自然降解,生物相容性好。Gen 等<sup>[45]</sup>通过溶胶-凝胶法制备出了聚甲基硅倍半氧烷/纤维素纳米纤维(PMSQ/CNF)复合气凝胶,这种有机无机复合气凝胶具备低密度、低导热系数、可见光半透明、弯曲灵

活性和超疏水性;研究发现 PMSQ/CNF 复合气凝胶显示出和纯二氧化硅气凝胶一样低的导热系数和高比表面积,而且能够在多灰尘、潮湿、雨、紫外线照射、温度变化的户外环境下使用而不改变性能。PMSQ/CNF 复合气凝胶可用作高性能隔热材料,用于控温、隔热等温控包装领域。

### 6.2 纳米纤维素基吸附性材料

Neda 等<sup>[46]</sup>将纤维素纳米纤丝(CNF)和高含量的纳米多孔沸石吸附剂通过钙离子交联及真空过滤制成了能去除气味的复合薄膜。制得的沸石/纤维素纳米纤丝复合薄膜中活性沸石质量分数在 90%左右,薄膜厚约  $100 \sim 120 \mu\text{m}$ ,机械强度约 10 MPa,且具有高度的挠曲性。研究显示,高强度的 CNF 网络构成了复合薄膜的力学强度,且当 CNF 体积分数低至 6% 时仍足以形成坚韧的薄膜。即使在有水的情况下,复合薄膜所用吸附剂对乙硫醇和丙硫醇等类似挥发性气味也具有强烈的吸收能力,顶空气相色谱分析和鼻吸实验显示,当复合薄膜在硫醇浓度  $< 0.2 \text{ cm}^3/\text{m}^3$  时,可有效使得硫醇浓度降至低于人类嗅觉器官的察觉范围。这种综合了高硫醇清除能力和力学稳定性的沸石/纤维素纳米纤丝复合薄膜是一种潜在的活性包装材料,可应用于包装物会释放相当大气味的产品,可提高富含气味的蔬菜和水果的运输和储藏效果。

### 6.3 纳米纤维素复合相变储能材料

孟围<sup>[47]</sup>以纳米纤维素为骨架,聚乙二醇(PEG)为相变功能基,通过化学接枝法制备了 NCC/PEG 固-固复合相变材料;由于纳米纤维素具有较小的粒径、较大的比表面积等纳米效应,使得 NCC/PEG 复合相变材料具有固-固相变性能,克服了 PEG 的固-液相变缺陷,且使 NCC/PEG 复合相变材料的热稳定性得到有效改善,其相变焓高达  $150.1 \text{ J/g}$ ,具有优良的储能效率。NCC/PEG 复合相变材料的研究为纳米纤维素在相变储能材料中的应用提供了思路,使其有望用于固-固复合相变储能包装材料的制备。

### 6.4 纳米纤维素微胶囊

Svagan 等<sup>[48]</sup>制备了一种以液态十六烷为核芯、以纳米纤维素为外壳的氧气渗透率可调的微胶囊。纳米纤维素分子内和分子间强烈的氢键结合形成致密的网络结构,并能够产生优异的氧气阻隔性能,这种液芯纳米纤维素壳微胶囊直径仅几微米,在干燥状态下能保护对氧敏感分子,增加氧敏感分子的保质期。Ye 等<sup>[49]</sup>通过层层组装工艺制备了一种外壳由纤维素纳米晶体构成的笼状微胶囊,与常规的聚合物微胶囊相比,这种微胶囊能够允许直径达 100 nm 的固体颗粒透过而无需分解外壳,且纤维素纳米晶体外壳对固体颗粒的透过性可以由 pH 值的不同进行选择,

从而实现对大尺寸纳米固体颗粒封装和释放的控制。这种新型微胶囊可用于与纳米或亚微米级固体颗粒可控释放相关的活性包装中, 从而实现对包装的可控调节。

## 7 纳米纤维素用于食品包装的安全问题

当纳米材料用于食品包装时必须考虑安全问题, 虽然宏观纤维素的安全性是众所周知的, 但纳米纤维素由于自身的小尺寸可能使其进入人体细胞, 并最终保留在人体系统中<sup>[50]</sup>, 当纳米纤维素复合材料用作可食膜或可食涂层时, 安全问题变得更加重要, 因此必须评估纳米纤维素任何潜在的毒性作用。Yanamala<sup>[51]</sup>, Huang<sup>[52]</sup>, Shatkin<sup>[53]</sup>和 Andrade 等<sup>[54]</sup>从不同角度评估了纤维素纳米材料的潜在风险, 填补了相关的知识空白。虽然目前的研究结果显示纳米纤维素不会产生细胞毒性或基因毒性<sup>[51-56]</sup>, 然而在使用纳米纤维素的食品包装实现商业化之前, 仍需进一步的研究, 以确保任何关于纳米纤维素材料的安全问题得到确切回答。

## 8 结语

为保护环境和开发材料来源的新途径, 可降解生物材料的使用已成为关键。目前, 许多国家都已将纳米纤维素的研究应用纳入科技发展重点规划之中, 作为可降解的高效增强组分和新型功能性材料, 纳米纤维素在国内还未实现大批量商业化生产, 其应用在一定程度上受到生产效益和成本的制约。释放纳米纤维素的应用潜力仍需要一定的时间, 但纳米纤维素无疑是一种拥有无限前景的新型环保材料。

### 参考文献:

- [1] LI F, MASCHERONI E, PIERGIOVANNI L. The Potential of Nanocellulose in the Packaging Field: A Review[J]. *Packaging Technology and Science*, 2015, 28(6): 475—508.
- [2] 宋孝周, 吴清林, 傅峰, 等. 农作物与其剩余物制备纳米纤维素研究进展[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(11): 106—112.  
SONG Xiao-zhou, WU Qing-lin, FU Feng, et al. Research Progress of Nanocrystalline Cellulose Prepared from Crops and Agricultural Residues[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(11): 106—112.
- [3] 付调坤, 魏晓奕, 李积华, 等. 热带农作物废弃物制备天然纳米纤维素的研究进展[J]. *纤维素科学与技术*, 2013, 21(1): 78—85.  
FU Diao-kun, WEI Xiao-yi, LI Ji-hua, et al. Development of Natural Nano-cellulose from Tropical Agricultural Products[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2013, 21(1): 78—85.
- [4] LI Y, LI G Z, ZOU Y L, et al. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Partly Mercerized Cotton by Mixed Acid Hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 301—309.
- [5] HELOISA T, FRANCIELE M P, FLORENCIA C M. Cellulose Nanofibers Produced from Banana Peel by Chemical and Enzymatic Treatment[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2014, 59(2): 1311—1318.
- [6] 戴磊, 龙柱, 张丹. TEMPO 氧化纤维素纳米纤维的制备及应用研究进展[J]. *材料工程*, 2015, 43(8): 84—91.  
DAI Lei, LONG Zhu, ZHANG Dan. Research Progress in Preparation and Application of TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(8): 84—91.
- [7] LI W, YUE J Q, LIU S X. Preparation of Nanocrystalline Cellulose via Ultrasound and Its Reinforcement Capability for Poly (Vinyl Alcohol) Composites[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2012, 19(3): 479—485.
- [8] SAVADEKAR N R, KARANDE V S, VIGNESHWARAN N, et al. Preparation of Cotton Linter Nanowhiskers by High-pressure Homogenization Process and Its Application in Thermoplastic Starch[J]. *Applied Nanoscience*, 2015, 5(3): 281—290.
- [9] FENG J, HSIEH Y L. Chemically and Mechanically Isolated Nanocellulose and Their Self-assembled Structures[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(1): 32—40.
- [10] CRISTIAN J G, FERNANDO G T, CLARA M G, et al. Development of Self-assembled Bacterial Cellulose-Starch Nanocomposites[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(4): 1098—1104.
- [11] JANG K H, YU Y J, LEE Y H, et al. Antimicrobial Activity of Cellulose-based Nanofibers with Different Ag Phases[J]. *Materials Letters*, 2014, 116(2): 146—149.
- [12] KHALIL A, BHAT A H, IREANA Y. Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2): 963—979.
- [13] TIFFANY A, AMIT R, CAO Y F, et al. Nanocellulose, a Tiny Fiber with Huge Applications[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2016, 39(6): 76—88.
- [14] BAMDAD B, EMAD O, AFSANEH D M, et al. Mechanical, Physical and Tribological Characterization of Nano-cellulose Fibers Reinforced Bio-epoxy Composites: An Attempt to Fabricate and Scale the Green Composite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 147(8): 282—293.
- [15] FORTUNATIA E, PELTZERC M, ARMENTANO I, et al. Effects of Modified Cellulose Nanocrystals on the Barrier and Migration Properties of PLA Nano-biocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 948—956.
- [16] KHOO R Z, ISMAIL H, CHOW W S. Thermal and

- Morphological Properties of Poly (Lactic Acid)/ Nanocellulose Nanocomposites[J]. *Procedia Chemistry*, 2016(1): 788—794.
- [17] ALI A, JABER H, ALIREZA A, et al. Preparation and Characterization of Modified Cellulose Nanofibers Reinforced Polylactic Acid Nanocomposite[J]. *Polymer Testing*, 2014, 35(5): 73—79.
- [18] CHEN D, LAWTON D, THOMPSON M R, et al. Bio-composites Reinforced with Cellulose Nanocrystals Derived from Potato Peel Waste[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(1): 709—716.
- [19] SAVADEKAR N R, MHASKE S T. Synthesis of Nano Cellulose Fibers and Effect on Thermoplastics Starch Based Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 146—151.
- [20] SURAKIT K, CHANCHAI T, ONUMA S. The Synthesis of Cellulose Nanofibers from *Sesbania Javanica* for Filler in Thermoplastic Starch[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56(1): 318—325.
- [21] 母军, 汤立秋, 张瑞涵. 纳米纤维素制备及壳聚糖/NCC 复合膜的性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(2): 83—85.  
MU Jun, TANG Li-qiu, ZHANG Rui-han. Preparation of Nano-cellulose and Performance of Chitosan/ NCC Composite Film[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(2): 83—85.
- [22] 周婧. 壳聚糖/改性花生壳微晶纤维素可食膜的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.  
ZHOU Jing. Edible Films Based on Modified Peanut Shell Microcrystalline Cellulose and Chitosan[D]. Jilin: Jilin University, 2014.
- [23] 郭正旭, 邱思, 卢晓黎. 海藻酸钙/纳米晶纤维素复合膜的制备及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(24): 174—176.  
GUO Zheng-xu, QIU Si, LU Xiao-li. Study on Preparation and Properties of Calcium Alginate/ Nanocrystalline Cellulose Composite Films[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(24): 174—176.
- [24] 刘翠云, 高喜平, 黄宇, 等. NCC 改性海藻酸钠可降解复合膜的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(6): 80—82.  
LIU Cui-yun, GAO Xi-ping, HUANG Yu, et al. Preparation and Property of Nanocrystalline Cellulose/ Modified Alginate Based Biodegradable Composite Film[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(6): 80—82.
- [25] 李卫昌. 胶原-纳米微晶纤维素复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 暨南大学, 2013.  
LI Wei-chang. Preparation and Property of Collagen-Nanometer Microcrystalline Cellulose Composites [D]. Guangzhou: Jinan University, 2013.
- [26] 卢天鸿. 纳米纤维素/胶原蛋白复合材料的制备与性能[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2014.  
LU Tian-hong. Preparation and Properties of Cellulose Nanofibers/ Collagen Composite[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2014.
- [27] 陈观福寿. 纤维素纳米纤维增强大豆分离蛋白透光复合材料的制备与性能研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2009.  
CHEN Guan-fu-shou. Study on the Preparation and Properties of Cellulose Nanofiber Reinforced Soybean Protein Isolate (SPI) Transparent Composites[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2009.
- [28] YASUTOMO N, YOSHIHARU N, MASAHISA W, et al. Mechanical Properties of Silk Fibroin- Microcrystalline Cellulose Composite Films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(13): 3425—3429.
- [29] CHO S Y, LEE M E, CHOI Y, et al. Cellulose Nanofiber-Reinforced Silk Fibroin Composite Film with High Transparency[J]. *Fibers and Polymers*, 2014, 15(2): 215—219.
- [30] 陈翠. 纳米纤维素作为纸张增强剂的应用[J]. *国际造纸*, 2014, 33(5): 27—31.  
CHEN Cui. The Potential Use of Nanocellulose as a Reinforcing Element in Paper[J]. *World Pulp and Paper*, 2014, 33(5): 27—31.
- [31] 欧阳昌礼, 吴芹, 王广河, 等. 纳米微纤化纤维素在纸张增强与涂布中的应用[J]. *中国造纸学报*, 2011, 26(4): 1—4.  
OUYANG Chang-li, WU Qin, WANG Guang-he, et al. Application of Bamboo Pulp Microfibrillated Cellulose in Paper Strengthening and Coating[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2011, 26(4): 1—4.
- [32] SUN B, HOU Q, LIU Z, et al. Sodium Periodate Oxidation of Cellulose Nanocrystal and Its Application as A Paper Wet Strength Additive[J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1135—1146.
- [33] 薛彬. 微纳米纤维素的制备及在纸张涂布中的应用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.  
XUE Bin. The Preparation of Micro-nano-cellulose and Its Application in Paper Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [34] EL-WAKIL N, HASSAN E A, ABOU-ZEID R E, et al. Development of Wheat Gluten/ Nanocellulose/ Titanium Dioxide Nanocomposites for Active Food Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 124(6): 337—346.
- [35] LAVOINE N, DESLOGES I, KHELIFI B, et al. Impact of Different Coating Processes of Microfibrillated Cellulose on the Mechanical and Barrier Properties of Paper[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(7): 2879—2893.
- [36] ALAIN D. Nanocellulose: A New Ageless Bionanomaterial[J]. *Materials Today*, 2013, 16(6): 220—227.
- [37] 胡月, 李大纲, 徐丽, 等. 高强度透明纳米纤维素膜的制备及性能研究[J]. *纤维素科学与技术*, 2012, 20(3): 51—56.  
HU Yue, LI Da-gang, XU Li. The Preparation and Properties of High Strength Transparent Nano Cellulose Film[J]. *Journal of Cellulose Science and Tech-*

- nology, 2012, 20(3): 51—56.
- [38] ZOHEB K, SIMON C, MATTIAS G, et al. Nanocellulose Based Functional Membranes for Water Cleaning: Tailoring of Mechanical Properties, Porosity and Metal Ion Capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016(9): 418—428.
- [39] XU Q, CHEN C, ROSSWURM K, et al. A Facile Route to Prepare Cellulose-Based Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 149(9): 274—281.
- [40] 薛栋杰, 李泽龙, 黄崇杏. 纳米纤维素在植物纤维缓冲包装材料中的应用研究[J]. *轻工科技*, 2014(5): 33—35. XUE Dong-jie, LI Ze-long, HUANG Chong-xing. The Application Research of Nano-cellulose in Plant Fiber Cushion Packaging Materials[J]. *Light Industry Science and Technology*, 2014(5): 33—35.
- [41] 林梦霞, 邹萍萍, 张萍, 等. PLA/NCC 微孔泡沫材料发泡性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(10): 90—95. LIN Meng-xia, ZOU Ping-ping, ZHANG Ping, et al. Study on Foaming Properties of PLA/NCC Microcellular Foam Materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(10): 90—95.
- [42] CARLO A C, NILSSON F, MARCO I, et al. Exploiting the Nano-sized Features of Microfibrillated Cellulose (MFC) for the Development of Controlled-release Packaging[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 110(10): 208—216.
- [43] NATHALIE L, ISABELLE D, JULIEN B. Microfibrillated Cellulose Coatings as New Release Systems for Active Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 103(3): 528—537.
- [44] HU W L, CHEN S Y, LI X, et al. In Situ Synthesis of Silver Chloride Nanoparticles into Bacterial Cellulose Membranes[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(4): 1216—1219.
- [45] GEN H, KAZUYOSHI K, KENTARO A. Polymethylsilsesquioxane-Cellulose Nanofiber Biocomposite Aerogels with High Thermal Insulation, Bendability, and Super Hydrophobicity[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(12): 9466—9471.
- [46] NEDA K, FARSHID M R, AMBER M, et al. Nanocellulose-Zeolite Composite Films for Odor Elimination[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015 (6): 254—262.
- [47] 孟围. 抗菌纳米纤维素/聚乙二醇复合相变材料的制备及作用机制[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013. MENG Wei. Preparation and Mechanism of Antibacterial NCC/PEG Composite Phase Change Materials[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2013.
- [48] SVAGAN A J, BENDER K C, HEDENQVIST M S, et al. Liquid-core Nanocellulose-shell Capsules with Tunable Oxygen Permeability[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 136(1): 292—299.
- [49] YE C H, SIDNEY T M, HU K S, et al. Cellulose Nanocrystal Microcapsules as Tunable Cages for Nano and Microparticles[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 887—895.
- [50] HENRIETTE M A, MORSYLEIDE F R, LUIZ H M. Nanocellulose in Bio-based Food Packaging Applications[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016(3): 13.
- [51] YANAMALA N, MARIANA T F, MEGHAN K H, et al. In Vivo Evaluation of the Pulmonary Toxicity of Cellulose Nanocrystals: A Renewable and Sustainable Nanomaterial of the Future[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2014, 2(7): 1691—1698.
- [52] HUANG J Y, LI X, ZHOU W. Safety Assessment of Nanocomposite for Food Packaging Application[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2015, 45(2): 187—199.
- [53] SHATKIN J A, KIM B. Cellulose Nanomaterials: Life Cycle Risk Assessment, and Environmental Health and Safety Roadmap[J]. *Environmental Science: Nano*, 2015, 2(5): 477—499.
- [54] ANDRADE D R, MENDONCA M H, HELM C V, et al. Assessment of Nano Cellulose from Peach Palm Residue as Potential Food Additive: Part II: Preliminary Studies[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(9): 5641—5650.
- [55] SZAKAL C, ROBERTS S M, WESTERHOFF P, et al. Measurement of Nanomaterials in Foods: Integrative Consideration of Challenges and Future Prospects[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3128—3135.
- [56] GOMEZ H, SERPA A, VELASQUEZ C, et al. Vegetable Nanocellulose in Food Science: A Review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 57(6): 178—186.