

综论

## 纤维素基包装阻隔膜的研究进展

张素风, 林 瑞, 刘亚丽, 张凤娇, 崔书源, 呼旭旭

(陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:** 电子产品寿命、太阳能电池转换效率以及食物货架期等与包装材料的阻氧阻湿性能密切相关。在双碳目标及限塑令的实施下, 开发纤维素基可生物降解的包装阻隔材料具有重要意义。纤维素由于资源丰富、可再生、阻隔性好等优点被广泛应用于柔性包装。以不同尺寸、结构及物化性质的纤维素为出发点, 综述了近年来纤维素基阻隔材料的研究进展。从阻隔机制角度出发, 系统阐述了再生纤维素、纤维素衍生物及纳米纤维素基阻隔膜的制备及阻隔性能, 重点分析了不同纤维素基质或功能填料对复合阻隔膜性能的影响, 总结了纤维素基阻隔膜在包装材料领域的先进应用, 展望了多组分纤维素基包装阻隔膜材料开发过程面临的挑战。

**关键词:** 纤维素; 包装阻隔膜; 复合材料; 阻氧阻湿性能; 纳米纤维素

中图分类号: TS72; TB484 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2225-10

### Research progress of cellulose-based packaging barrier film

ZHANG Sufeng, LIN Rui, LIU Yali, ZHANG Fengjiao, CUI Shuyuan, HU Xuxu

(Shaanxi Provincial Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** The life of electronic products, conversion efficiency of solar cells and food shelf life are highly related to the oxygen and moisture resistance of packaging materials. It is of great significance to develop cellulose based biodegradable barrier materials for packaging under double carbon targets and ban on free plastic bags. Cellulose has been widely used in flexible packaging because of its rich resources, renewability, good barrier properties etc. Herein, the research progress of cellulose-based barrier materials in recent years was reviewed from perspectives of size difference, structures and physicochemical properties. The preparation and barrier performance of regenerated cellulose, cellulose derivatives and nanocellulose-based barrier films were then systematically described from the point of barrier mechanism, with an emphasis on the influences of different cellulose matrix or functional fillers on the performance of composite barrier film. Finally, the advanced applications of cellulose-based barrier films in the field of packaging materials was summarized, followed by discussions on the challenges faced in the development of multicomponent cellulose-based packaging barrier film materials.

**Key words:** cellulose; packaging barrier films; composite materials; oxygen and moisture resistance; nanocellulose

包装膜材料的阻氧阻湿性是包封对象质量的重要保障。在双碳趋势下, 纤维素基包装阻隔膜因其原材料储量丰富、天然可生物降解、易加工、成本低廉、可再生的优势成为近年来开发绿色无污染、可持续发展阻隔膜的研究热点。以聚乳酸 (PLA)

和聚己内酯 (PCL) 等为代表的可降解合成塑料在制备阻隔膜过程中, 也常将纤维素材料作为增强剂或填料 (添加的质量分数 $<10\%$ ), 通过延长气体渗透路径以提高膜的阻隔性<sup>[1]</sup>。

纤维素是由 D-吡喃葡萄糖环以  $\beta$ -1,4 糖苷键相

收稿日期: 2022-04-06; 定用日期: 2022-06-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220321

基金项目: 国家自然科学基金 (22078187); 生物质化学与材料国际联合研究中心 (2018GHJD-19); 陕西省重点产业创新链项目 (2020ZDLGY11-03); 中国-中东欧国家高校联合教育项目 (2021099)

作者简介: 张素风 (1972—), 女, 教授, E-mail: zhangsufeng@sust.edu.cn。

互连接成线型高分子长链，在空间呈伸直、折叠等状态，分子间形成大量氢键<sup>[2]</sup>。这些结构特征赋予纤维素分子与众不同的溶解度、黏度、密度、熔点等物化性质，也是纤维素高亲水性和高生物相容性的原因<sup>[3]</sup>。微米级天然纤维素早以纸的形式广泛应用于食品包装领域，如牛皮纸、淋膜纸或者涂布纸、防水防油纸等<sup>[4]</sup>。但纤维素制成膜用于医药、医疗器械和柔性电子等更广泛领域的包装技术需要纤维纳纤化。目前，主要有纤维素溶解再生、纤维素衍生化、纳纤化成膜法等几种方式，常需要借助聚乙烯醇（PVA）等高阻隔聚合物或 SiO<sub>2</sub> 无机粒子等提高复合膜的阻隔性能<sup>[1]</sup>。然而多组分间为异质复合，如何实现纤维素与其他组分间的有效协同作用和高相容性复合，甚至靶向复合，以提高纤维素基阻隔膜的水蒸气和氧气阻隔性，是纤维素用于高阻隔性包装膜的挑战性难题。软包装材料在各领域的阻隔性等级分类见表 1。

本文基于阻隔膜的组成结构及阻隔机制的解析，分别从纤维素、纤维素衍生物和纳米纤维素 3 个不同纤维素基元结构及与其他高聚物或填料的多组分相互作用角度，分析了组分间相容性对阻隔膜

阻氧阻湿性能的影响，为未来纤维素在包装膜领域的应用提供了研究基础。

表 1 包装膜材料在各领域的阻隔性等级分类  
Table 1 Barrier grade classification of packaging film materials in various fields

应用领域	水蒸气透过性		氧气透过性		参考文献
	WVT <sup>①</sup>	WVP <sup>②</sup>	OQ <sup>③</sup>	OP <sup>④</sup>	
食品、药品	<10	<10 <sup>-11</sup>	<10 <sup>2</sup>	<10 <sup>-9</sup>	[5]
电子器件	<10 <sup>-1</sup>	<10 <sup>-13</sup>	<1	<10 <sup>-11</sup>	[6]
太阳能电池	<10 <sup>-2</sup>	<10 <sup>-14</sup>	<10 <sup>-1</sup>	<10 <sup>-12</sup>	[7]
OLED <sup>⑤</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-18</sup>	<10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-16</sup>	[8]

①水蒸气透过量，g/(m<sup>2</sup>·24h)；②水蒸气透过系数，g·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)；③氧气透过量，cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d·Pa)；④氧透过系数，cm<sup>3</sup>·cm/(cm<sup>2</sup>·s·Pa)；⑤有机发光二极管。

### 1 纤维素基包装膜阻氧阻湿机制分析

包装阻隔膜主要是由有机高分子和功能性填料等形成杂化网络结构，控制水蒸气和氧气等外界分子从阻隔膜外部渗透到内部的吸附、扩散和脱附过程。纤维素基包装膜的阻隔机制分析如图 1 所示。

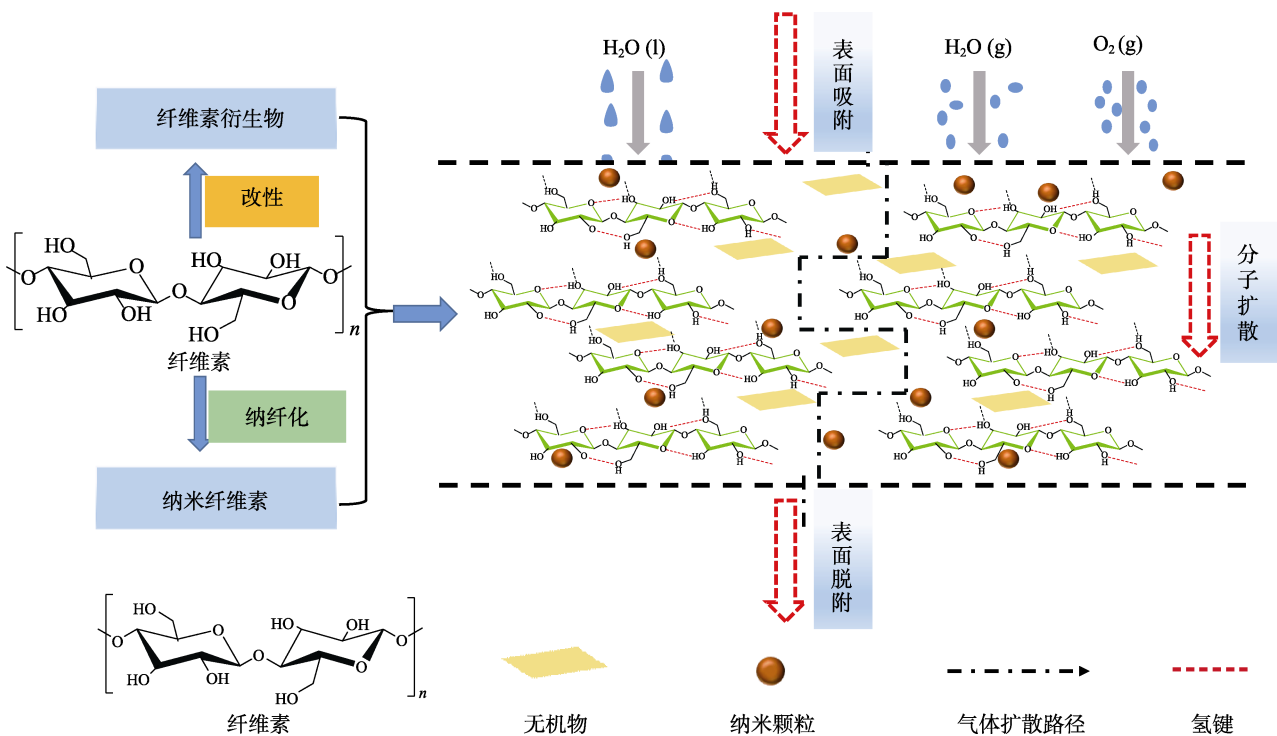


图 1 纤维素链结构及有机-无机杂化膜阻隔机制分析

Fig. 1 Analysis of cellulose chain structure and organic-inorganic hybrid film barrier mechanism

阻隔膜材料内部纤维素高分子和无机纳米片或球形颗粒组成的砖泥结构<sup>[9]</sup>，形成阻隔水蒸气和氧气的重要屏障。其中纤维素作为一种富含多羟基位点的网状聚合物，主链 β-1,4 糖苷键凭借长链或多元环状，可以提供足够的刚性结构，构筑稳固的网络，

2、3、6 位的羟基自身不仅可以形成分子内和分子间氢键，还可以与其他高分子聚合物如富含氨基的蛋白质、壳聚糖和含醇羟基的聚乙烯醇形成氢键、离子键和共价键，提高杂化网络的密度，降低内部自由体积和气体的扩散速度，从而延长气体在阻隔

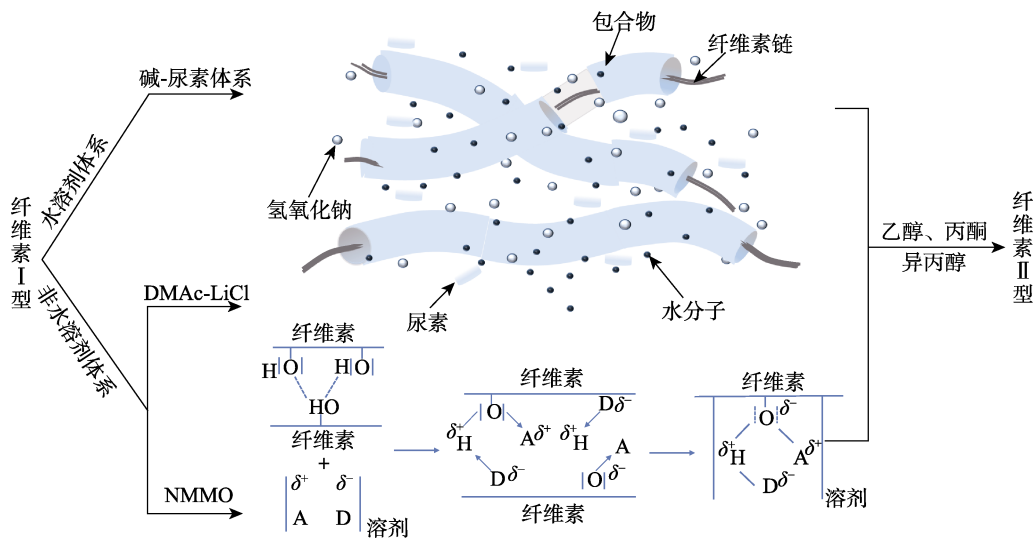
材料内部的扩散路径<sup>[10-11]</sup>, 降低水蒸气和氧气的透过。无机粒子凭借自身的晶格结构对水蒸气和氧气有着天然不可渗透性, 从零维到二维无机物, 大多都对气体保持势垒特性<sup>[12]</sup>; 晶体的堆积有助于形成稳定的屏障。银纳米粒子 (AgNPs)、SiO<sub>2</sub> 纳米球、蒙脱土纳米片等, 都可以填充到有机高分子的网络中; 依靠自身的氢键甚至还可以与部分有机基质形成氢键, 增强网络结构的阻隔性, 并降低内部孔隙率<sup>[13]</sup>。良好相容性的阻隔膜结构具有低的孔隙率和高的密度, 而且需要无机物均匀分散、降低堆叠, 在纤维素高分子链表面均一负载, 减少复合膜内部砖泥结构的缺陷。当纤维素与其他高聚物分子间形成较强的相互作用力时, 可以实现对无机物的包合作用和膜材料内部自由体积的降低。

## 2 再生纤维素基包装阻隔膜

天然纤维素的高氢键含量赋予其稳定的化学性能, 不溶于一般的酸、碱或有机溶剂, 常采用溶解再生的方法使其成膜或与其他多元组分形成均一溶液来制备复合材料。

### 2.1 纤维素的溶解体系

纤维素的溶解体系常采用的有碱-尿素<sup>[14]</sup>、*N,N*-二甲基乙酰胺-氯化锂 (DMAc-LiCl)<sup>[15]</sup>、*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物 (NMMO)<sup>[16]</sup>、二甲基亚砜 (DMSO)、铜氨溶液<sup>[17]</sup>、离子液体<sup>[18]</sup>等, 溶解示意图如图 2 所示。纤维素经丝光化或者溶液处理, 结晶区被溶解破坏形成杂乱无规的无定形区而暴露出更多的游离羟基, 提高了试剂和反应的可及度。



注: D 为电子给体; A 为电子受体。

图 2 用于阻隔膜的溶解再生纤维素制备方法<sup>[19-20]</sup>

Fig. 2 Dissolved regenerated cellulose preparation method for barrier film<sup>[19-20]</sup>

碱-尿素是一种绿色的纤维素溶剂, 低温 (-12 °C) 溶解过程迅速。DMAc-LiCl 是有机-无机相组合的溶剂, 溶解纤维素需要在 >100 °C 下进行, 且溶解时间相对较长, 但得到的纤维素溶液黏度大且透明度较高<sup>[21-22]</sup>, 有利于提高纤维素再生过程高分子自组装结构的形成速度。NMMO 对纤维素有很强的溶解性, 是目前已经产业化的莱赛尔纤维的溶剂, 但此溶剂的使用对纤维素的含水量有严格限制。DMSO 及铜氨溶液都可以高效地溶解纤维素, 但 DMSO 涉及强腐蚀性和毒性溶剂, 铜氨溶液的配制过程繁琐, 且在空气中不稳定, 对实验操作要求苛刻。

纤维素溶液在水、醇类和酸类等凝固浴中经过溶剂置换和溶剂挥发, 诱导自组装可实现氢键重塑, 形成透明光滑的再生膜<sup>[23-24]</sup>。再生纤维素的聚集态结构与天然纤维素不同, 是分子链在空间反向排列的纤维素 II 型, 氢键的平均长度较短, 堆砌更紧密,

热力学稳定性优于纤维素 I 型。

纤维素溶解再生膜具有较低的孔隙率、光滑的表面, 以及由于存在大量氢键而具有更强的力学性能, 可以使水蒸气和氧气的渗透路径更曲折<sup>[25]</sup>, 具有较高的透明度, 有助于提升阻隔膜的光学性能, 在电子封装、光电转换领域具有广泛应用<sup>[26]</sup>。然而, 再生纤维素膜的功能化制备受到溶剂体系的限制, 尤其是在制备复合阻隔膜时, 纤维与填料的相容性差是较棘手的问题, 因此, 选择合适的溶剂、成膜方式以及改性方法显得至关重要。

### 2.2 再生纤维素阻隔薄膜

基于良好的氢键自组装效应, 再生纤维素薄膜具有一定的氧气阻隔性能和湿态下的高强度, 但高亲水性仍然是其作为耐湿性包装阻隔膜的挑战性问題<sup>[27]</sup>。常采用的改善方法是将气体不渗透的无机粒子与纤维素溶液共混浇铸成膜<sup>[28-29]</sup>。如 TiO<sub>2</sub>、ZnO

等晶体堆积的结构对气体有良好的阻隔性，可以有效延长气体的扩散路径，降低气体在膜内部的扩散速率，提高再生纤维素膜的抗水性；还赋予薄膜抵挡紫外线的功能，提高膜的热稳定性，也有利于调控薄膜的孔径分布和孔隙率。

SAEDI 等<sup>[30]</sup>通过在 DMAc-LiCl 制备的纤维素溶液中加入 ZnO 纳米粒子 (ZnONPs)，浇铸得到半透明的再生纤维素阻隔膜。ZnONPs 的加入改善了再生纤维素膜的水蒸气阻隔性能、赋予了薄膜抵挡紫外线的功能，也增强了膜的热稳定性。但由于纤维素与无机粒子在分子水平上不互溶，无机纳米粒子不利于纤维素氢键的缔合，会引起薄膜结合性能下降，在外力冲击作用下影响复合材料的结构和性能<sup>[31]</sup>。如何改善两者之间的相容性，是本领域亟待解决的关键问题。

研究表明，通过选择溶剂体系<sup>[32-33]</sup>、改进成型方式或进行无机物表面物理或化学处理<sup>[34]</sup>，可以有效提高有机-无机混合体系的相容性。溶剂体系作为纤维素溶解再生的反应微环境，其极性对无机粒子的均匀分散具有重要的影响作用<sup>[35]</sup>。在水中分散良好的无机粒子，为了提高与纤维素溶液的相容性，可以选择水性纤维素溶剂，如碱-尿素溶剂体系；对于超疏水的无机粒子，非水性有机溶剂体系可以作为共溶剂，以制备均一复合膜，减少材料内部的孔洞和缝隙。新型成型方法中，纺丝法应用较广泛。FU 等<sup>[36]</sup>基于碱-尿素溶剂体系通过自下而上的纺丝法制备了纤维素与 AgNPs 的复合材料，无机粒子均匀地嵌在纤维的表面和内部。相对于共混法，该复合材料各组分结合得更紧密，有更高的拉伸强度。SKWIERCZYŃSKA 等<sup>[37]</sup>将亲水的纤维素溶解于

NMMO，采用干湿法纺丝将铜系无机纳米粒子掺入纤维素基体中，获得了组分间较高的相容性，复合材料具有良好的机械性能。因此，这种复合纤维素在具有良好阻隔性能的同时，还有文件保护的防伪作用。对无机粒子表面进行改性，可以改善无机粒子的分散性，避免无机粒子的团聚，也是提高无机物与纤维素复合膜相容性的常用方法。REDDY 等<sup>[38]</sup>对 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子进行了 3-氨基丙基官能化改性，促使 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子与纤维素上的羟基相互作用形成了 Si—O—C 键，减少了膜内部结构的孔隙缺陷，提高了两者的相容性，得到了水蒸气阻隔以及氧气阻隔较好的透明薄膜。对无机粒子的适当改性，可提高其在成膜过程中的分散性和相容性，同时还可改善纤维素膜的亲水性，从而提高其防渗透性。

无机粒子的改性方法对复合膜的性能改善是有限的，不同的成型方法对设备及条件提出了较高的要求，开发新型溶剂体系有一定的挑战性。因此，要进一步实现再生纤维素阻隔膜的多组分相容性，提高其综合阻隔性能，仍是本领域亟待解决的关键问题。

### 3 纤维素衍生物基包装阻隔膜

对天然纤维素上的羟基位点进行醚化、酯化、接枝改性等反应可以得到纤维素衍生物 (图 3)，改善纤维素的水溶性和加工性能<sup>[39]</sup>。大多数纤维素衍生物为潜在的绿色聚合物基质，分子链上的多种官能团有利于化学反应的发生，提高纤维素的生物相容性、黏度、透明性和良好的成膜能力，从而被更多地应用于阻隔膜。

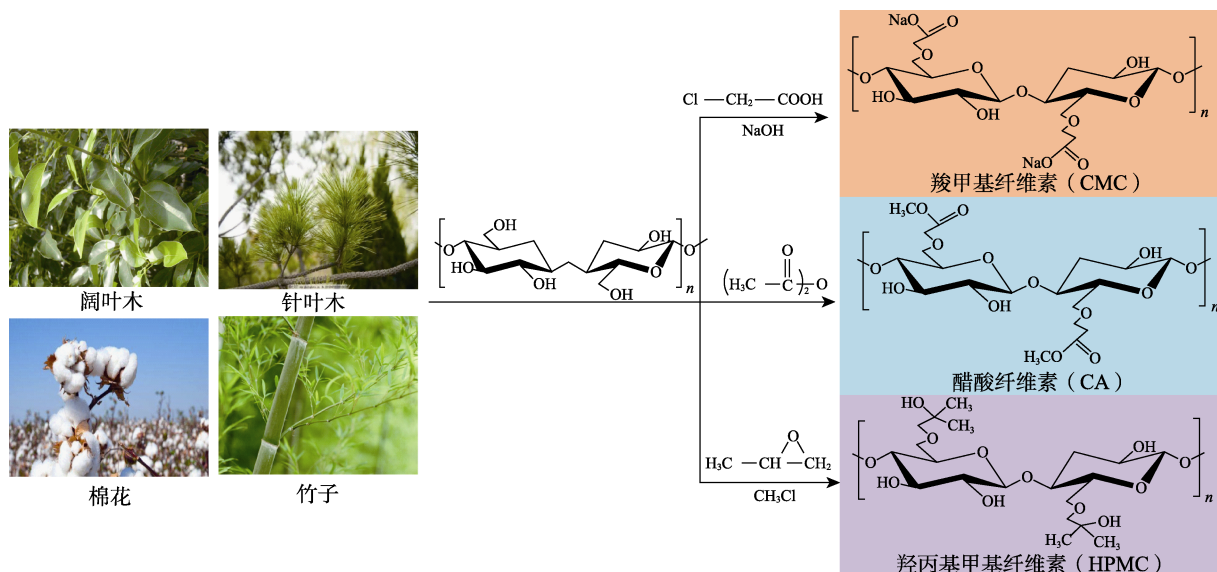


图 3 用于阻隔膜的部分纤维素衍生物的代表

Fig. 3 Representative of partial cellulose derivatives for barrier film

### 3.1 纤维素醚基阻隔膜

羧甲基纤维素 (CMC)、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等烷基纤维素是目前具有代表性的纤维素醚<sup>[40]</sup>, 广泛应用于食品和医用防护的阻隔领域, 成膜方法常采用物理共混或化学交联。CMC 水溶液黏稠而透明, 成膜致密性好及具有黏附作用, 能够形成稳定的纤维结构, 是多糖阻隔膜的重要基质。制备阻隔膜时, 常以水为反应溶剂, 与天然抗菌的植物多酚、含有大量氨基和羟基的动物胶原及金属粒子进行复合, 形成氢键或发生席夫碱反应, 赋予阻隔膜物理、机械、光学和阻隔性能、抗菌性<sup>[41-42]</sup>。

SIBEL 等<sup>[43]</sup>制备了甲基纤维素/香芹酚/蒙脱石 (MC/CRV/MMT) 纳米复合食品包装薄膜。香芹酚在发挥抗菌作用的同时更是 MMT 和 CMC 的良好黏合剂, 能很好地黏附纤维素和二维片层的蒙脱石, 延长复合薄膜的氧气和水蒸气的扩散路径, 增强包装膜的阻隔性和抗菌性。TABARI<sup>[44]</sup>将 CMC 与鱼明胶共混, 复合膜综合性能较纯纤维素膜有很大提升。明胶与 CMC 上的羟基和羧基形成氢键, 由于分子间的多重氢键作用, 减少了水分子和氧气分子从分子链中的快速扩散, 从而增强了膜的阻隔性。YADOLLAH 等<sup>[45]</sup>将 CMC 溶液与 AgNPs、ZnONPs 和 CuO 纳米粒子 (CuONPs) 等金属纳米粒子共混, 增强了 CMC 膜的阻隔性。研究认为, 这种复合膜中的金属纳米粒子本身具有气体不渗透性, 可以填充 CMC 的孔隙; 另外金属纳米粒子的交联降低了 CMC 纤维素链的流动性, 其结构能抵抗水蒸气扩散, 赋予阻隔膜更好的阻氧耐湿性。

羧甲基纤维素的另一个优势是含有羧酸盐结构的水溶液易与其他基团进行交联反应。SHAHBAZI 等<sup>[46]</sup>通过两种交联方法对 CMC 膜进行改性, 发现 UV 光交联和化学交联处理都可以显著降低 CMC 薄膜的水蒸气透过性。其中, 光交联对阻隔性的提升效果更显著。这可能是由于表面光交联导致 CMC 链之间形成了强的分子间桥作用, 产生了坚固的刚性结构, 降低了基团活性即减小了膜内部结构的自由体积, 对水蒸气分子的扩散形成了一条曲折的路径, WVP 从  $8.19 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$  降至  $9.00 \times 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。WANG 等<sup>[47]</sup>采用便捷的冻融法, 将 CMC 溶液用体积分数为 2% 的硫酸溶液进行冷冻-解冻重复 3 次, 在酸的作用下羧酸钠被质子化, 纤维素之间产生更多的羟基位点, 形成更加紧密的氢键网络结构, 得到的纤维素膜不仅透明而且降低了水分敏感性, 从而提高了阻隔性。

羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 是一种可再生的、大量可用的非离子植物衍生物, 具有良好的机械性能和高效的脂质屏障, 对水蒸气的渗透具有中等的

阻力。KLANGMUANG 等<sup>[48]</sup>通过将蒙脱土、茶树精油和蜂蜡添加到 HPMC 基质中, 制备了具有阻隔和抗菌功能的纳米复合膜, 复合膜的 WVP 为  $1.057 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。其中, 蜂蜡可以降低水分子在包装膜表面的吸附, 具有一定的防潮性, 而蒙脱土纳米片能够降低气体分子在膜内部的扩散速率, 这种多组分的协同作用构筑了致密的内部结构和低表面能的复合膜, 可以同时提高膜的氧气和水蒸气阻隔性。

### 3.2 纤维素酯基阻隔膜

纤维素酯类物质主要包括硝酸酯、醋酸酯、磺酸酯, 以及作为众多接枝改性反应中间物的醛基化纤维素<sup>[49-50]</sup>, 其中, 醋酸纤维素 (CA) 被广泛使用<sup>[51-52]</sup>。这些纤维素衍生物改善了纤维素的溶解性, 提高了纤维素的利用率, 拓展了纤维素材料的应用领域。

CA 作为一种乙酰化改性的人造纤维, 其溶液透明且光泽好, 可溶于多种常见的溶剂。CA 膜的多孔性、大的比表面积、易加工和熔融流动性使其富有一定的竞争力以替代传统的石油基聚合物包装阻隔膜。ZHOU 等<sup>[28]</sup>以壳聚糖 (CS)、SiO<sub>2</sub> 纳米粒子为功能粒子, 制备了多元复合的 CA 阻隔膜。添加质量分数为 15% 的 CS 使 CA 膜的氧气透过量降低了 83.5%, 应力和应变分别达到 26.5 MPa 和 22.2%。SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的沉积能够降低薄膜的水分敏感性, 复合膜具有良好的耐氧和耐水性能。

与未改性的醋酸纤维素相比, 经长链分子疏水改性后的膜, 阻隔性能更加突出。TEDESCHI 等<sup>[53]</sup>将油酸酯接枝到 CA 的重复单元上形成了共价键, 在内部产生更紧密的层状结构, 延长了气体扩散路径。借助油酸酯的长链疏水结构降低复合膜的表面能, 首先削弱了液态水在膜表面的吸附作用, WVP 降低了 76%, OP 降低了 90%, 阻止水蒸气渗透的同时也降低了氧气透过性。

醛基化纤维素的活性更强, 常作为接枝反应的中间产物, 有利于无机粒子或抗菌剂与纤维素良好的复合。GU 等<sup>[54]</sup>尝试构筑低毒性的含银纳米粒子的醛基化纤维素基活性包装膜, 提出将氨基封端的超支化聚酰胺 (HPAMAM) 作为黏合剂, 还原 AgNO<sub>3</sub> 溶液以制备 AgNPs 并使其稳定在 HPAMAM 分子链结构中, 然后通过醛基和氨基的席夫碱反应将制备的 Ag@HPAMAM 纳米粒子 (Ag@HPAMAM NPs) 接枝在纤维素上。由于 Ag@HPAMAM NPs 的加入, 薄膜表现出理想的力学性能, 还具有更好的阻隔性能, 氧气透过量和水蒸气透过量显著降低, 用此薄膜包装的圣女果货架期可以延长 9 d。

## 4 纳米纤维素基包装阻隔膜

相对于纤维素及其衍生物较为宏观的尺度, 纳

米纤维素在广义上是指至少有一个维度的尺寸在 1~100 nm 范围内的纤维素<sup>[55]</sup>, 通常包括纤维素纳米晶体 (CNC)、纤维素纳米纤维 (CNF)<sup>[56]</sup>以及细菌纤维素 (BC)<sup>[57]</sup>。纳米纤维素作为纤维素基纳米材料的代表, 不仅保留了天然纤维素的性质, 还具有纳米效应, 能够显著改善柔性电子基板的性能、光电材料的转换效率等<sup>[58]</sup>。由于具有高的长径比、大的比表面积以及高的结晶度, 纳米纤维素比纤维素和纤维素衍生物更具备作为可降解生物基阻隔膜的潜质。纯纳米纤维素膜具有高的透明度、优异的力学强度以及一定的阻氧性。但纤维素表面大量的游离羟基使其具有强亲水性, 随着环境湿度的变化, 这种阻氧性能不稳定。湿度的增加会引起纤维之间氢键的断裂, 导致水分子渗透增强, 加速了氧气分子的扩散<sup>[59]</sup>, 如图 4 所示, 这也是其成为高阻隔性包装材料的一大阻碍。因此, 提高纳米纤维素的阻隔性能也是目前应该重点关注的研究工作。

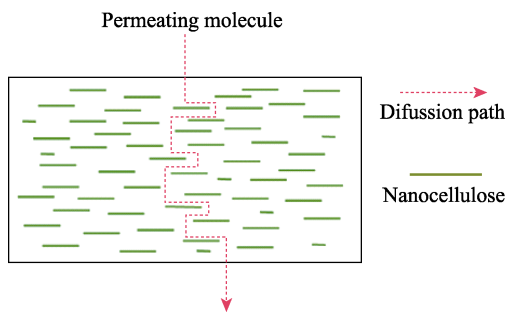


图 4 水蒸气通过纳米纤维素膜的路径<sup>[59]</sup>

Fig. 4 Diffusion path of water vapor in nanocellulose membrane<sup>[59]</sup>

#### 4.1 CNC 基阻隔膜

CNC 是一种短棒状的纳米纤维素, 因其高结晶度和光学特性被广泛应用<sup>[60]</sup>。不同于无定形区的杂乱无序, CNC 是由排列十分规整的结晶区构成, 表面的游离羟基相对较少, 这种结构在理论上有助于水蒸气和氧气的阻隔。

CHOWDHURY 等<sup>[61]</sup>使用剪切涂覆技术制备了各向异性的 CNC 薄膜, 如图 5 所示, 纳米纤维素膜中各向异性的诱导可以控制薄膜内部的自由体积, 从而有效控制气体扩散路径, 对气体具有优异的阻隔性, CNC 排列越规整有序越有利于构筑高阻隔势垒。基于 CNC 和 CNF 微观结构的差异, WANG 等<sup>[62]</sup>对 CNC 和 CNF 的阻隔性能进行了比较, 认为 CNC 晶体区域是阻挡外界分子扩散的屏障, 高结晶度使其在较高湿度下仍具有较好的阻隔性。

基于这样的假设, LEITE 等<sup>[63]</sup>制备了 CNC、单宁酸 (TA) 和明胶三元复合杂化膜作为生物基多功能食品包装材料, 该膜也表现出对金黄色葡萄球菌

和大肠杆菌较好的抗菌性。实际上, 各组间的键合作用是提高该膜阻隔性的关键因素。如 TA 与明胶交联形成的共价键、CNC 的硫酸根阴离子与明胶的阳离子胺间的氢键和静电相互作用, 多种协同作用共同提高了复合膜的致密性, 降低气体和水分子的渗透。

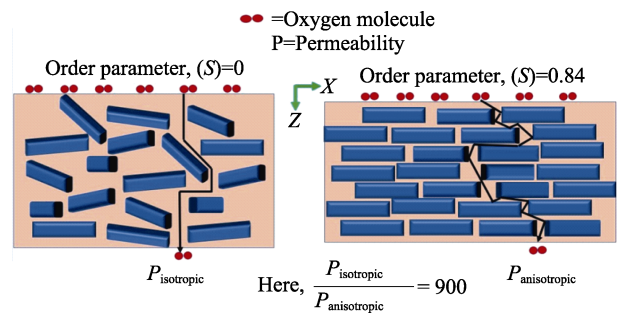


图 5 基于各向异性的 CNC 阻隔膜渗透模型图<sup>[61]</sup>

Fig. 5 CNC barrier membrane permeation model in an anisotropy<sup>[61]</sup>

通常, 这种多组分的共混虽然制备过程简单, 但凭简单的物理协同作用对复合膜综合性能的提升空间有限。因此, 越来越多的研究倾向于对 CNC 基材进行纳米负载或化学改性, 得到阻隔性能更突出的复合材料。HE 等<sup>[64]</sup>以 CNC 为模板和稳定剂, 柠檬酸钠为绿色还原剂, 原位负载 AgNPs 于 CNC 表面, 通过浸渍沉积 CNC 于涂布纸上, 用于新鲜草莓的包装, 保质期延长至 7 d。AgNPs 的存在使膜的阻隔性有一定改善, 但其外观颜色受到影响。化学改性常采用醛辅助交联法。SEBESTYÉN 等<sup>[65]</sup>采用溶液浇铸成膜的方法, 将水溶性交联剂在酸催化下与 CNC 发生湿交联, 其中的纳米纤维素颗粒进行自排序并形成紧密的三维层状结构。这种仿贝壳类的层状结构可以降低水蒸气和氧气的扩散速度; 而交联作用使 CNC 颗粒间的相互作用更强, 改善了膜表面自由能和孔隙率, 减弱了 CNC 膜对液态水和水蒸气的吸附作用。GAN 等<sup>[66]</sup>以戊二醛 (GA) 为交联剂, 通过微波固化实现了 CNC/壳聚糖的交联, 获得了复合膜。降低了复合薄膜的 WVP、溶胀性和溶解性。其中, CNC 本身的高结晶度形成致密的阻隔屏障, 同时 CNC 的羟基与壳聚糖中的氨基之间形成强氢键, 增强了壳聚糖基质的内聚性, 水分子不能破坏氢键, 减缓了水蒸气扩散。

为了避免毒性交联剂的引入, 以提高食品包装的安全指数, SHALOM 等<sup>[67]</sup>开发了绿色的交联法改善 CNC 膜对水蒸气和氧气的阻隔性, 将 1,2,3,4-丁烷四羧酸 (BTCA) 和连二磷酸钠 (SHP) 添加到 CNC 中, CNC 上的亲水羟基与其形成化学键, 防止了薄膜的膨胀和吸水, 显著降低了 WVP 和 OP。

CNC 较小的纳米尺寸有利于均匀分布及氢键的形成,若能实现 CNC 阻隔膜的塑性和高延展性,不仅能广泛用于具有阻隔性的生物可降解包装材料,在柔性光电材料的集成化封装领域也将具有广阔的应用前景。

#### 4.2 CNF 基阻隔膜

CNF 膜和 CNC 膜的阻隔性因微观纳米结构的不同而显出差异<sup>[68-69]</sup>。CNC 本身的高结晶度导致膜的脆性较大,因此在受到外力拉伸弯曲时容易产生裂缝,从而减弱膜的阻隔性。CNF 是一种高长径比的纳米纤维素,具有高的比表面积和缠绕度,形成密集的网络结构,延长水蒸气和氧气的渗透路径,使其具备不亚于其他聚合物的氧气阻隔性能,而且 CNF 易进行表面修饰,所以 CNF 在阻隔膜领域的研究相对于 CNC 更广泛和深刻<sup>[70]</sup>。

CNF 虽然具备一定的防渗透性,但仍不能满足高阻隔性包装膜的要求,需要借助其他组分或进行改性形成特定结构,降低自身对水分的敏感性。砖泥结构或仿贝壳类层状结构被认为是延长气体扩散路径最有效的结构,而 CNF 是构筑具有该壁垒结构阻隔膜的良好基质。TAYEB 等<sup>[71]</sup>仿传统的湿法造纸,以机械研磨的 CNF 为主要组分,阳离子改性蒙脱土为填料,以聚酰胺环氧氯丙烷 (PAE)/热固性丙烯酸树脂 (ACR) 作为交联剂,通过热处理得到氧气渗透率极低的阻隔膜,该膜的阻隔性甚至超过 PVA 的阻隔。PAE/ACR 辅助形成的 CNF 砖泥结构在该复合膜中提供的交联作用非常关键,PAE 和 ACR 与纤维素、MMT 形成分子间氢键,另外,PAE 的 3-羟基氮杂环丁烷结构与 CNF 的羧酸盐基团在热诱导作用下形成酯键,有利于形成理想的“砖泥”结构,赋予 CNF 膜较高的阻湿性。

CNF 的改性方法有羧基化、氨基化、醛基化、酯化、硅烷化等<sup>[72]</sup>,其中,四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 选择性氧化得到的羧基化 CNF (TOCN) 应用较为广泛,可以提高 CNF 的加工性。羧基的存在为静电自组装、化学交联、自由基接枝等反应提供了化学位点,是改善 CNF 复合膜阻隔性能的有效手段。基于阴阳离子静电吸附的理论,DAI 等<sup>[73]</sup>以改性瓜尔胶为反离子聚合物,通过 TOCN 层层组装,形成了多层仿贻贝类结构的复合膜,内部氢键的形成促使膜结构更紧密,限制了气体分子的扩散,WVT 降低至  $60.47 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 、OQ 为  $5.56 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})$ 。单纯的氢键作用尽管可以增强阻隔性,但相对于共价键,基于氢键缔合制备的阻隔膜在外界湿度变化时表现得不稳定,该氢键较容易发生断裂,且会与空气中的水分子形成氢键,导致复合膜阻隔性和力学性能下降。交联作用可以降低分子链的自由体积

理论,LEE 等<sup>[74]</sup>采用环氧氯丙烷与 TOCN 的 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 羟基形成醚键,多价金属盐溶液与 C<sub>6</sub>-COOH 发生偶联,促使更多的极性基团形成化学键或络合物,避免和空气中的水分子形成氢键,降低膜的内部自由体积和孔隙率,从而提高 TOCN 膜对气体的阻挡性能和耐水性,双重交联得到的 CNF 阻隔膜的机械强度超过市售 PET 膜。WU 等<sup>[75]</sup>通过自由基接枝,将聚乙烯亚胺 (PEI) 接枝到 TEMPO 氧化的 CNF (TOCNC) 上,制备了 TOCNC-g-PEI 纳米粒子,用作 Pickering 乳液的乳化剂;将 Pickering 乳液和 CNF 悬浮液混合,采用溶液浇铸法制备了活性的 CNF 薄膜,该膜降低了氧气的渗透率,增强了水蒸气的阻隔性,而且对单核细胞增生李斯特菌和大肠杆菌的抑制率分别达到 97.28% 和 97.23%。

#### 4.3 新型智能纳米纤维素基包装阻隔膜

理想的包装材料既要能阻隔外界环境的污染,又要能调节内部的微环境变化,更需要通过外包装的设计满足消费者的可视化和智能化识别的需求。纳米纤维素本身具有良好的潜质满足载体的要求,如柔韧性、多孔性、相容性等,这也促进了其在智能包装阻隔膜领域的应用。柔性电化学生物传感器作为一种智能包装材料,通过物理或化学信号向消费者定量提供输出,具有比传统方法更容易评判食品质量的潜力,常被用于监测食品包装中氧气的实时含量,以对食物新鲜度以及微生物含量进行有效的判断。SOBHAN 等<sup>[76]</sup>制备了一种结合了活性炭和 CNF 两种材料优点的复合薄膜,其作为高阻隔和热稳定性的电化学传感薄膜用于智能食品包装,有望提供出色的吸附能力、催化和导电性能,并在智能食品包装中具有潜在用途。聚吡咯 (Ppy) 作为一种导电聚合物,自身也具备一定的抗菌性和疏水性,因此,对水蒸气具有一定的阻隔性。ZHAO 等<sup>[77]</sup>以 TOCN 为基底负载 Ppy 制备了纳米复合膜,对香蕉包装时显示出良好的抗氧化性,切片的香蕉在 5 d 后仍保持新鲜,并未出现黑斑。目前,纳米纤维素基复合包装膜的阻隔性可以通过各种手段实现多功能性,以满足智能化生活的需求。

基于比色指标的智能包装系统能够通过质量传感器/指标为消费者提供包装食品的实时质量监控,是目前广泛开发的另一种智能包装<sup>[78]</sup>。WEN 等<sup>[79]</sup>将百里酚 (THY) 和紫薯花青素 (ANT) 两种颜色指示剂,与 TEMPO 氧化的细菌纤维素 (TOBC) 相结合,开发了一种新型智能活性食品包装薄膜,该复合膜同时实现了保鲜和食品质量实时检测,TOBC 薄膜的热稳定性、紫外线防护和水蒸气阻隔性能随着 THY 和 ANT 的加入而提高。TOBC/THY/ANT 薄膜对挥发性氨表现出比色响应,可以用肉眼直接

观测到,且显示出良好的抗菌和抗氧化活性。此外,TOBC/THY/ANT 薄膜用于虾的保鲜和新鲜度实时监控。这种基于指示剂的智能包装阻隔膜存在不稳定性,长时间会出现颜色响应不够准确的现象,因此,提高比色指示在纤维素膜中的稳定性是未来需要克服的难题。

柔性电子及 OLED 的封装对器件的寿命有至关重要的影响,实现对外界氧气和水蒸气阻隔的同时,提供更多的智能化信息是电子封装材料发展的趋势。SHI 等<sup>[80]</sup>通过在 CNF 基底上进行功能化涂层,氟化改性的 SiO<sub>2</sub>/多壁碳纳米管不仅改善了纳米纤维素的水分敏感性,还凭借导电性点亮了 LED 灯,该阻隔膜可以用于显示屏和柔性电子的封装。

## 5 结束语与展望

作为一种绿色可持续发展的天然高分子聚合物,纤维素及纳米纤维素的易加工、易改性等优势使其具备作为高阻隔包装膜的潜质。目前,国内外关于纤维素基阻隔材料的研究主要围绕再生纤维素、基于纤维素衍生物以及纳米纤维素等的复合阻隔膜展开。零维和二维无机物对水蒸气和氧气的固有势垒,可以弥补纤维素本身的湿敏性和多孔性缺陷;通过与聚合物交联形成的紧密结合的共价键或离子键减小了分子链的自由体积,构建的坚固“砖泥”结构实现了高阻隔。活性包装、智能包装等多功能材料更需要与其他组分进行多元复合,实现阻隔外界环境的同时,还可以将包装袋内的信息主动传递为物理信号或电化学信号,促进包装材料的信息化发展。

因此,开发多组分复合的新策略,制备高阻隔、多功能的纤维素基包装阻隔膜,主要有以下 3 个关键难题亟待解决:

(1) 纤维素的多羟基结构使其具有高亲水性,且与无机物或疏水性聚合物的均匀复合仍然是制备高阻隔性薄膜的挑战。长链烷基等疏水基团的引入在一定程度上可以增强膜的阻湿性,但也会阻碍纤维素分子内氢键的形成,造成内聚力的下降,影响了复合材料的力学性能。因此,开发新型制备方法改善多组分材料之间的相容性,实现复合膜力学和阻隔性的平衡,是制备纤维素基高阻隔膜的重要内容;

(2) 纤维素基高阻隔膜在各包装领域难以推广的另一阻碍来自纳米材料类的成型方式,无论是溶液浇铸还是真空辅助自组装都需要较长的时间和较高的资金成本,实现卷对卷的工业化生产存在一定的困难,尤其是活性包装和智能包装的纤维素阻隔膜对生产方式和外界环境还需要更高的要求;

(3) 纤维素阻隔膜目前仅能实现水果生鲜类食物的包装,产量有限;其他高湿敏性的粉体、医药器械、柔性电子产品、特殊液体材料等,现阶段亟需更多的靶向包装材料。如医药领域需要阻隔膜满足低毒性及可降解性要求、柔性电子产品等需要一定的透明度和抗紫外老化性能等,特殊液体材料还需要防腐性能。因此,开发具有不同阻隔性能等级的包装膜是未来纤维素基多功能包装隔膜发展的重要方向。

## 参考文献:

- [1] WU Y J, LIANG Y Y, MEI C T, *et al.* Advanced nanocellulose-based gas barrier materials: Present status and prospects[J]. *Chemosphere*, 2022, 286(3): 131891-131903.
- [2] LEHRHOFER A F, GOTO T, KAWADA T, *et al.* The *in vitro* synthesis of cellulose-A mini-review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285: 119222-119232.
- [3] XIA Q Q, CHEN C J, YAO Y G, *et al.* A strong, biodegradable and recyclable lignocellulosic bioplastic[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(7): 627-635.
- [4] TAMBE C, GRAIVER D, NARAYAN R. Moisture resistance coating of packaging paper from biobased silylated soybean oil[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 270-278.
- [5] HAN J W, RUIZ G L, QIAN J P, *et al.* Food Packaging: A comprehensive review and future trends[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2018, 17(4): 860-877.
- [6] KWON J H, JEONG E G, JEON Y, *et al.* Design of highly water resistant, impermeable, and flexible thin-film encapsulation based on inorganic/organic hybrid layers[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(3): 3251-3261.
- [7] LEE Y I, JEON N J, KIM B J, *et al.* A low-temperature thin-film encapsulation for enhanced stability of a highly efficient perovskite solar cell[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(9): 1701928-1701936.
- [8] LI Y, XIONG Y F, CAO W R, *et al.* Flexible PDMS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates for the encapsulation of blue OLEDs[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(20): 2100872-2100881.
- [9] LIU A D, WALTHER A, IKKALA O, *et al.* Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(3): 633-641.
- [10] MAO H Q, WEI C, GONG Y Y, *et al.* Mechanical and water-resistant properties of eco-friendly chitosan membrane reinforced with cellulose nanocrystals[J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 166-181.
- [11] YAO Y J, WANG H R, WANG R R, *et al.* Novel cellulose-gelatin composite films made from self-dispersed microgels: Structure and properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 991-1001.
- [12] DASH K K, DEKA P, BANGAR S P, *et al.* Applications of inorganic nanoparticles in food packaging: A comprehensive review[J]. *Polymers (Basel)*, 2022, 14(3): 521-538.
- [13] MU Z C, WU S F, HUANG X B, *et al.* High elongation and transparent nacre-inspired PVA/MMT nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42(15): 2100229-2100237.
- [14] GAO X, LI M, ZHANG H, *et al.* Fabrication of regenerated cellulose films by DMAc dissolution using parenchyma cells *via* low-temperature pulping from Yunnan-endemic bamboos[J]. *Industrial*



- Crops and Products, 2021, 160: 113116-113127.
- [15] JUN A, TOSHIYUKI K, NAOYA K, *et al.* A preliminary study for fiber spinning of mixed solutions of polyrotaxane and cellulose in a dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl) solvent system[J]. *Polymer*, 2006, 47(25): 8241-8246.
- [16] JIN H (靳宏), CUI S Q (崔世强), ZHANG Y M (张玉梅). Research progress in the dissolution mechanism of cellulose in aqueous NMMO solution [J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2006, 47(25): 8241-8246.
- [17] ZHANG X Y (张须友), ZHU P (朱平), ZHANG L (张林), *et al.* Rheological properties and solubility of cellulose cuprammonium complex solution[J]. *China Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业)*, 2012, 35(3): 28-30.
- [18] EL SEOUD O A, KOSTAG M, JEDVERT K, *et al.* Cellulose in ionic liquids and alkaline solutions: Advances in the mechanisms of biopolymer dissolution and regeneration[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1917-1945.
- [19] CAI J, ZHANG L N, CHANG C Y, *et al.* Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature[J]. *ChemPhysChem*, 2007, 8(10): 1572-1579.
- [20] WANG L J (王立久), LIU Y (刘岩). Study on dissolution mechanism of non-derivatized cellulose solvents and its development[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2016, 45(11): 55-58.
- [21] KALE R D, GORADE V G. Potential application of medical cotton waste for self-reinforced composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 124: 25-33.
- [22] RUMI S S, LIYANAGE S, ABIDI N. Conversion of low-quality cotton to bioplastics[J]. *Cellulose*, 2021, 28(4): 2021-2038.
- [23] GUO Y L, CAI L, GUO G, *et al.* Cellulose membranes from cellulose CO<sub>2</sub>-based reversible ionic liquid solutions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(35): 11847-11854.
- [24] XU Z, ZHOU Q W, WANG L X, *et al.* Transparent cellulose-based films prepared from used disposable paper cups *via* an ionic liquid[J]. *Polymers (Basel)*, 2021, 13(23): 4209-4222.
- [25] ZHU R N, LIU X, SONG P P, *et al.* An approach for reinforcement of paper with high strength and barrier properties *via* coating regenerated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 200: 100-105.
- [26] LI H B, MA Y J, HUANG Y G. Material innovation and mechanics design for substrates and encapsulation of flexible electronics: A review[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(2): 383-400.
- [27] MISSIO A L, MATTOS B D, FERREIRA D F, *et al.* Nanocellulose-tannin films: From trees to sustainable active packaging[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 184: 143-151.
- [28] ZHOU H M, TONG H, LU J, *et al.* Preparation of bio-based cellulose acetate/chitosan composite film with oxygen and water resistant properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 270: 118381-118389.
- [29] AZÊVEDO LCD, ROVANI S, SANTOS J J, *et al.* Study of renewable silica powder influence in the preparation of bioplastics from corn and potato starch[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020, 29(3): 707-720.
- [30] SAEDI S, SHOKRI M, KIM J T, *et al.* Semi-transparent regenerated cellulose/ZnONP nanocomposite film as a potential antimicrobial food packaging material[J]. *Journal of Food Engineering*, 2021, 307: 110665-110678.
- [31] ZHANG Y R, ZHANG C Z, WANG Y X. Recent progress in cellulose-based electrospun nanofibers as multifunctional materials[J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(21): 6040-6047.
- [32] HAMILL J C, SCHWARTZ J, LOO Y L. Influence of solvent coordination on hybrid organic-inorganic perovskite formation[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 3(1): 92-97.
- [33] CAO X B, HAO L, LIU Z J, *et al.* All green solvent engineering of organic-inorganic hybrid perovskite layer for high-performance solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135458-135466.
- [34] YANG H C, HOU J W, CHEN V, *et al.* Surface and interface engineering for organic-inorganic composite membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(25): 9716-9729.
- [35] WANG Y, ZHANG L H, DENG L L, *et al.* Co-dissolution of cellulose and silk fibroin in levulinic acid-derived protic ionic liquids for composited membrane and fiber preparation[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(23): 9669-9682.
- [36] FU F Y, ZHANG W L, ZHANG R H, *et al.* NaOH/urea solution spinning of cellulose hybrid fibers embedded with Ag nanoparticles: Influence of stretching on structure and properties[J]. *Cellulose*, 2018, 25(12): 7211-7224.
- [37] SKWIERCZYŃSKA M, RUNOWSKI M, KULPIŃSKI P, *et al.* Modification of cellulose fibers with inorganic luminescent nanoparticles based on lanthanide(III) ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 206: 742-748.
- [38] REDDY J P, RAJULU A V, RHIM J W, *et al.* Mechanical, thermal, and water vapor barrier properties of regenerated cellulose/nano-SiO<sub>2</sub> composite films[J]. *Cellulose*, 2018, 25(12): 7153-7165.
- [39] MARAKANA P G, DEY A, SAINI B. Isolation of nanocellulose from lignocellulosic biomass: Synthesis, characterization, modification, and potential applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106606-106625.
- [40] CIGDEM H A, MOSQUERA G L I, BI V, *et al.* Pharmaceutical applications of cellulose ethers and cellulose ether esters[J]. *Biomacromolecules*, 2018, 19(7): 2351-2376.
- [41] ZHANG C H, YANG X D, LI Y, *et al.* Multifunctional hybrid composite films based on biodegradable cellulose nanofibers, aloe juice, and carboxymethyl cellulose[J]. *Cellulose*, 2021, 28(8): 4927-4941.
- [42] THIVYA P, BHOSALE Y K, ANANDAKUMAR S, *et al.* Development of active packaging film from sodium alginate/carboxymethyl cellulose containing shallot waste extracts for anti-browning of fresh-cut produce[J]. *International Journal Biological Macromolecules*, 2021, 188: 790-799.
- [43] SIBEL T, OSMAN D. Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 44(2): 465-472.
- [44] TABARI M. Investigation of carboxymethyl cellulose (CMC) on mechanical properties of cold water fish gelatin biodegradable edible films[J]. *Foods*, 2017, 6(6): 41-48.
- [45] YADOLLAH E, SEYED J P, SEYED H P, *et al.* Development of antibacterial carboxymethyl cellulose-based nanobiocomposite films containing various metallic nanoparticles for food packaging applications[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(9): 2537-2548.
- [46] SHAHBAZI M, AHMADI S J, SEIF A, *et al.* Carboxymethyl cellulose film modification through surface photo-crosslinking and chemical crosslinking for food packaging applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 378-389.
- [47] WANG M Y, JIA X X, LIU W S, *et al.* Water insoluble and flexible transparent film based on carboxymethyl cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 255: 117353-117360.
- [48] KLANGMUANG P, SOTHORNVIT R. Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropyl methylcellulose-based nanocomposite films incorporated with Thai essential oils[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 609-616.
- [49] LI P F, ZENG J S, WANG B, *et al.* Waterborne fluorescent dual anti-counterfeiting ink based on Yb/Er-carbon quantum dots grafted

- with dialdehyde nano-fibrillated cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116721-116732.
- [50] WANG Y, ZHANG H, ZHANG H C, *et al.* Synergy coordination of cellulose-based dialdehyde and carboxyl with Fe<sup>3+</sup> recoverable conductive self-healing hydrogel for sensor[J]. Materials Science and Engineering: C, 2021, 125: 112094-112105.
- [51] KHOSHNEVISAN K, MALEKI H, SAMADIAN S, *et al.* Cellulose acetate electrospun nanofibers for drug delivery systems: Applications and recent advances[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 198: 131-141.
- [52] WEI W, ZHU Y, LI Q, *et al.* An Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cellulose acetate-coated textile for human body cooling[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 211: 110525-110532.
- [53] TEDESCHI G, GUZMAN P S, PAUL U C, *et al.* Thermoplastic cellulose acetate oleate films with high barrier properties and ductile behaviour[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 348: 840-849.
- [54] GU R, YUN H, CHEN L F, *et al.* Regenerated cellulose films with amino-terminated hyperbranched polyamic anchored nanosilver for active food packaging[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(1): 602-610.
- [55] HUANG B (黄彪), LU Q L (卢麒麟), TANG L R (唐丽荣). Research progress of nanocellulose manufacture and application[J]. Journal of Forestry Engineering (林业工程学报), 2016, 1(5): 1-9.
- [56] LIU Y L, ZHANG S F, LIN R, *et al.* Potassium permanganate oxidation as a carboxylation and defibrillation method for extracting cellulose nanofibrils to fabricate films with high transmittance and haze[J]. Green Chemistry, 2021, 23(20): 8069-8078.
- [57] HONG F (洪帆), SONG J (宋洁), DU B (杜冰), *et al.* Research progress on functional modification of bacterial cellulose[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(12): 2377-2384.
- [58] DIAS O A T, KONAR S, LEÃO A L, *et al.* Current state of applications of nanocellulose in flexible energy and electronic devices[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 420-435.
- [59] NAIR S S, ZHU J Y, DENG Y L, *et al.* High performance green barriers based on nanocellulose[J]. Sustainable Chemical Processes, 2014, 2(1): 23-30.
- [60] AN B (安邦), XU M C (徐明聪), MA C H (马春慧), *et al.* Tuning and application of structural color of cellulose nanocrystals chiral composite materials[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2022, 53(3): 211-226.
- [61] CHOWDHURY R A, NURUDDIN M, CLARKSON C, *et al.* Cellulose nanocrystal (CNC) coatings with controlled anisotropy as high-performance gas barrier films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(1): 1376-1383.
- [62] WANG J W, GARDNER D J, STARK N M, *et al.* Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 6(1): 49-70.
- [63] LEITE L S F, PHAM C, BILATTO S, *et al.* Effect of tannic acid and cellulose nanocrystals on antioxidant and antimicrobial properties of gelatin films[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(25): 8539-8549.
- [64] HE Y Q, LI H, FEI X, *et al.* Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 252: 117156-117167.
- [65] SEBESTYÉN N, EMÍLIA C, DÁVID K, *et al.* Cellulose nanocrystal/amino-aldehyde biocomposite films[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194: 51-60.
- [66] GAN P G, SAM S T, ABDULLAH M F, *et al.* Water resistance and biodegradation properties of conventionally-heated and microwave-cured cross-linked cellulose nanocrystal/chitosan composite films[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 188: 109563-109575.
- [67] SHALOM B T, BELSEY S, CHASNITSKY M, *et al.* Cellulose nanocrystals and corn zein oxygen and water vapor barrier biocomposite films[J]. Nanomaterials, 2021, 11(1): 247-263.
- [68] TYAGI P, LUCIA L A, HUBBE M A, *et al.* Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 281-288.
- [69] HE Y J, BOLUK Y, PAN J S, *et al.* Comparative study of CNC and CNF as additives in waterborne acrylate-based anti-corrosion coatings[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 41(13): 2037-2047.
- [70] LUO J Q (罗嘉倩), SU Y Q (苏艳群), LIU J G (刘金刚), *et al.* Oxygen and water vapor barrier properties of nanocellulose materials: A review[J]. Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报), 2019, 34(3): 61-70.
- [71] TAYEB A H, TAJVIDI M. Sustainable barrier system *via* self-assembly of colloidal montmorillonite and cross-linking resins on nanocellulose interfaces[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(1): 1604-1615.
- [72] ROL F, BELGACEM M N, GANDINI A, *et al.* Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 88: 241-264.
- [73] DAI L, LONG Z, CHEN J, *et al.* Robust guar gum/cellulose nanofibrils multilayer films with good barrier properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(6): 5477-5485.
- [74] LEE K Y, JEON Y, KIM D, *et al.* Double-crosslinked cellulose nanofiber based bioplastic films for practical applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117817-117824.
- [75] WU M, YANG J, CHEN S L, *et al.* TOCNC-g-PEI nanoparticle encapsulated oregano essential oil for enhancing the antimicrobial activity of cellulose nanofibril packaging films[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 274: 118654-118664.
- [76] SOBHAN A, MUTHUKUMARAPPAN K, CEN Z S, *et al.* Characterization of nanocellulose and activated carbon nanocomposite films/biosensing properties for smart packaging[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115189-115199.
- [77] ZHAO P, NDAYAMBAJE J P, LIU X, *et al.* Microbial spoilage of fruits: A review on causes and prevention methods[J]. Food Reviews International, 2020, (4): 1-22.
- [78] BALBINOT-ALFARO E, CRAVEIRO D V, LIMA K O, *et al.* Intelligent packaging with pH indicator potential[J]. Food Engineering Reviews, 2019, 11(4): 235-244.
- [79] WEN Y Y, LIU J, JIANG L, *et al.* Development of intelligent/active food packaging film based on TEMPO-oxidized bacterial cellulose containing thymol and anthocyanin-rich purple potato extract for shelf life extension of shrimp[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100709-100718.
- [80] SHI C C, WU Z H, XU J F, *et al.* Fabrication of transparent and superhydrophobic nanopaper *via* coating hybrid SiO<sub>2</sub>/MWCNTs composite[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 225: 115229-115237.