

新材料技术

纳米材料改性纸张包装性能的研究进展

马丽艳, 马晓军

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 综述国内外纳米材料改性纸张性能的研究进展, 为进一步开发纳米材料在包装工业中的应用提供科学的研究基础。**方法** 概括纳米材料改性纸张性能的方法, 分析纳米纤维素、壳聚糖纳米粒子、纳米黏土、纳米氧化物和金属纳米粒子分别对纸张包装性能的影响, 及国内外相关的研究进展, 并进一步总结纳米材料改性包装纸的应用领域和发展展望。**结论** 大量研究结果表明, 在造纸时加入或在纸表面涂覆纳米材料是改善纸张表面特性、光学特性、力学特性、印刷适性和阻隔性能等的有效途径。

关键词: 纳米材料; 纸张性能; 研究进展

中图分类号: TB484.1; TS612 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)13-0001-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.13.001

Research Progress of Properties of Paper Package Modified with Nanomaterials

MA Li-yan, MA Xiao-jun

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress of paper properties modified by nanomaterials at home and abroad, and to provide scientific research basis for further developing the application of nanomaterials in packaging industry. The method used to modify paper properties by nanomaterials was reviewed, and the influences of nanocellulose, chitosan nanoparticles, nanoclays, nano-oxide and metal nanoparticles on paper packaging properties were respectively analyzed, and the relevant research progress at home and abroad was analyzed. Finally, the application fields and development prospects of nanomaterial modified packaging paper were summarized. A large number of research results have shown that it is an effective way to improve the surface properties, optical properties, mechanical properties, printability and barrier properties of paper when the nanomaterials are added during papermaking or applied on the paper surface.

KEY WORDS: nanomaterial; paper properties; research progress

近年来, 纸包装材料因其原料来源广, 生产成本低, 加工储运方便, 且具有优良的复合加工性能、印刷适性和环保性能等优点, 被广泛应用于食品、药品、日用品等诸多领域^[1]。纯纸包装材料在强度、阻隔性以及抗菌性等方面已经不能满足人们对多元化包装的需求^[2]。用其他材料(如塑料和铝)与纸张覆膜, 以克服纸的多孔性和吸湿性, 将导致其生物降解性和可再循环性丧失^[3]。目前的研究多用纳米材料对纸张材料进行改性, 相关研究已表明, 纳米材料可以使纸张的表面特性、光学特性、力学特性、印刷适性和阻

隔性能等方面更加完善, 并赋予纸张抗菌特性、防伪性能、隔热和防静电等新功能^[4-6]。这里主要从纳米材料改性纸张性能的方法, 纳米纤维素、壳聚糖纳米粒子、纳米黏土、纳米氧化物和金属纳米粒子等纳米材料改性纸张性能的国内外研究进展以及应用领域进行综述, 以期获得性能更优异的纸质材料, 推进包装工业的发展。

1 纳米材料改性纸张性能的方法

应用纳米材料改性纸张性能, 将纳米粒子引入纸

收稿日期: 2017-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(31270607)

作者简介: 马丽艳(1994—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻生物降解包装材料。

通信作者: 马晓军(1975—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为包装材料与技术。

张中的方式主要有 2 种：纳米材料分散在纸浆纤维中；纳米材料作为颜料分散在涂料中。颜料是涂料中最重要的部分，涂料的性质将直接影响涂布纸的各项性能和质量^[7-8]。纳米涂料的制备方法主要分为 4 种，即溶胶凝胶法、原位聚合法、共混法和插层法，其中插层法只适合蒙脱土一类的层状无机材料^[9]。

在纳米复合涂料的研究中还存在一个最关键的技术难题，即纳米团聚问题。现研究阶段，分散纳米粒子的方法主要有物理分散法、化学分散法和电化学方法。物理分散法包括使用超声波分散、高速剪切分散机的高速搅拌、研磨机的研磨分散以及球磨机的球磨分散等^[10]。化学分散法即对纳米粒子进行表面改性，利用硅烷偶联剂、硬脂酸、表面活性剂和超分散剂等表面处理剂改善纳米粒子的分散性。最普遍的表面改性方法是溶剂交换法，例如通过在纳米纤维素（NCC）表面接枝疏水链即可在有机介质中获得非絮凝的分散的 NCC^[11]。电化学方法是通过调节 pH 值与纳米粒子表面存在等电点的 pH 值相差最大时，可增大纳米粒子分散的稳定性，该法仅适用于纳米粒子在水中的分散^[12]。

在大部分的研究实验中通常应用多种分散方法，例如 Dasan 等^[11]首先应用 TEMPO 介质氧化法对 NCC 表面改性，将 NCC 表面的羟基氧化为羧基，羧酸基团接枝到 NCC 的表面，提高其水溶性。在实验过程

中，应用超声波分散，进行离心搅拌，加水至悬浮液呈恒中性 pH 值，保证 NCC 在水中的稳定分散。

2 纳米材料改性纸张性能的国内外研究进展

目前，应用于改善纸包装材料性能的有机纳米材料和无机纳米材料包括纳米纤维素、壳聚糖纳米粒子、纳米黏土、纳米氧化物、纳米银等。主要纳米材料改善纸张性能的优势和生产情况见表 1，但在改善纸张性能方面也各自存在不足，例如，纳米纤维素、壳聚糖纳米粒子和纳米蒙脱土的表面存在大量羟基，疏水性较差，进而对涂布纸的防潮性能产生一定的影响^[13]。纳米二氧化硅和纳米银也存在安全性方面的问题^[14]。

采用纳米技术对传统包装纸进行改性后，材料具有高强度、高硬度、高韧性、高阻隔性、高降解性、高抗菌能力等特点，使其有利于在实现包装功能的同时实现绿色包装材料的环境性能、资源性能、减量性性能以及回收处理性能等^[5]。台湾永丰余集团在造纸涂料中，将纳米碳酸钙应用于涂布白纸板涂料中，能有效改善白纸板的性能。纳米碳酸钙的加入有利于提高涂层的几种重要性能指标，如印刷适性测量值、油墨吸收性、平滑度等，从而有效改善白纸板的质量^[15]。

表 1 主要纳米粉体产品的生产现状
Tab.1 Production status of major nano-powder products

类别	优异的应用性能	质量指标	生产企业及主要企业产量
纳米纤维素	力学性能	长度 200 nm	CelluForce 产量为 1 t/d
	流变性	直径 10 nm	Innventia 产量为 0.1 t/d（干质量）
	生物相容性	比表面积 6000 m ² /g	AsahiKasei
		抗张强度 10 GPa	Oji Paper
		弹性模量 150 GPa	CelluComp
			Borregaard
			Nippon Paper Group
			杭州赛恩科技有限公司
壳聚糖纳米粒子	抗菌性	粒径主区 ≤20~80 nm 有效物质质量分数>90%	山东莱州市海力生物制品有限公司产量为 300 t/年 广汉恒宇新材料有限公司产量为 100 t/年
纳米蒙脱土	力学性能	平均晶片厚度<25nm	IMU International Agriculture Group Company 产量为 10 000 t/月
	热稳定性	蒙脱石质量分数>95%	广州西佳化工有限公司产量为 1000 t/年
	阻燃性	体积密度 1.9 g/cm ³	上海万照精细化工有限公司
	气体阻隔性		
纳米 SiO ₂	抗菌性	粒径范围 7~80 nm	四川攀枝花钢铁公司钢铁研究院产量为 200 t/d
	增强和增稠特性	SiO ₂ 质量分数>99.8%	安徽科纳新材料有限公司产量为 100 t/d
	抗紫外线	体积密度 400~600 g/cm ³	
纳米银	抗菌性	粒径范围 50~80 nm	苏州县峰石墨科技有限公司产量为 0.05 t/月
	抗电磁辐射性	纯度>99.9%	Cambrios
		比表面积 30 m ² /g	苏州冷石纳米材料科技有限公司
		体积密度 0.5 g/cm ³	

2.1 纳米纤维素对纸张性能的影响

纳米纤维素可以在纸张形成之前直接加入纸浆中, 纸浆纤维可与纳米纤维素表面的羟基紧密结合, 提高纤维与纤维之间的结合力^[16]。此外, 由于纳米纤维素表面的负电荷与浆料分子表面的负电荷存在相互排斥的现象, 使得各种填料和浆料中的纤维分散均匀, 因此纳米纤维素是制浆过程中良好的助留剂和助滤剂^[17]。纳米纤维素还可作为涂层的一部分, 涂覆到纸和纸板表面来增强纸和纸板的力学性能, 将其用于涂料工业, 可提高涂布质量^[18]。

祝婧超等^[19]发现在纸浆中添加纳米纤维素能提高纸张力学性能。其中, 纳米纤维素的质量分数为0.5%时, 纸张紧度提高15.6%, 抗张指数提高15.8%, 耐折度提高165%, 撕裂指数提高23.8%, 纸张性能也得到显著提高。

Hassan 等^[20]将小麦面筋(WG)、纤维素纳米晶体(CNC)和纳米TiO₂颗粒通过浇铸或蒸发的方法制备生物纳米复合材料。用WG/CNC(质量分数为7.5%)/TiO₂(质量分数为0.6%)悬浮液涂覆商业包装未漂白的牛皮纸(1, 2和3层), 与未涂布纸相比, 3层涂布纸的断裂长度和爆裂指数分别提高56%和53%, 除了因为CNC的机械渗滤现象形成了通过氢键连接的纤维素纳米颗粒的坚硬连续网络。这种增强还归因于用混合悬浮液填充纸垫, 纤维素纳米纤维与混合悬浮液成分之间可能的氢键相互作用。此外, TiO₂使纸张具有抗菌性。

Martins 等^[21]首次使用聚电解质作为大分子接头将纳米ZnO组装到纳米纤维素纤维(NFC)上, 制备具有强抑菌作用的NFC/ZnO纳米复合材料, 并将其作为颜料添加到涂料中, 制备NFC/ZnO/淀粉作为涂层的抗菌涂布纸。高纵横比的NFC在拉伸强度和模量方面有显著的性能, 使其成为纳米复合材料中的最佳增强元素。由此, NFC/ZnO/淀粉涂层已经促进了其透气性的轻微下降以及爆裂和拉伸强度的增加, 进而改善纸张的透气性和力学性能。

Song 等^[22]将疏水改性的纳米纤维素纤维(NFC)纳入可生物降解的聚乳酸(PLA)基质中, 制备出新的可生物降解的纳米复合材料, 然后通过流延涂布法将得到的NFC/PLA复合材料涂在纸面上。NFC可以较好地分散在聚合物基质中, 使水蒸气的扩散途径更为复杂, 从而降低涂布纸的水蒸气透过率(WVTR)。未涂布纸张的WVTR值为1315 g/(m²·d), 而通过添加质量分数为1%的改性NFC至PLA, 且复合材料涂层定量为40 g/m², 获得了最低WVTR值为34 g/(m²·d)。

El-Wakil 等^[23]将羟丙基纤维素(HPC)/氧化纤维素纳米晶体(OXCNC)通过铸造和蒸发制备出纳

米复合材料膜。使用从稻草中分离的OXCNC作为增强元素来改进HPC的拉伸强度, 研究发现HPC/OXCNC(质量分数为10%)膜具有最大拉伸强度性能, 并且选择组合物用于涂布袋式纸。纸张的涂布增加了纸张的拉伸强度, 降低了水蒸气透过率和孔隙率。

2.2 壳聚糖纳米粒子对纸张性能的影响

壳聚糖具有良好的生物相容性、可生物降解性和抗菌性^[24]。壳聚糖纳米颗粒由壳聚糖溶液制备, 壳聚糖纳米颗粒具有独特的物理化学性质, 如较大的表面积, 即更高的表面电荷密度(提供更多的阳离子位点)和对细菌细胞具有更高的亲和力^[25-26]。由此, 将壳聚糖纳米复合材料涂布于纸张, 可以赋予纸张优良的抗菌性^[27]。目前的工作集中在开发纳米纤维素纤维和壳聚糖纳米颗粒组成的新型纳米级纳米结构膜。

Hassan 等^[28]通过溶液浇铸法制备了纳米纤维素纤维/壳聚糖纳米粒子(CHNP)复合材料, 并用NFC/CHNP涂覆纸张。NFC/CHNP涂覆的纸张具有更高的拉伸性能, 比涂覆NFC纸张的拉伸强度和拉伸模量分别增加了12%, 16%, 另外, NFC或NFC/CHNP涂覆纸张导致纸张孔隙率分别下降约17%和19%。此外, 由于CHNP的存在导致纸张具备良好的抗菌性能, 且增加了纸张的防油脂性能。

2.3 纳米黏土对纸张性能的影响

纳米蒙脱土具有天然的纳米尺度的硅酸盐片层, 且来源广、成本低、加工过程简单, 因此被广泛应用于纳米复合材料的制备^[29]。由于纳米蒙脱土具有单一的黏土层, 有较高的深宽比以及与聚合物链之间的相互作用, 可使得纳米复合材料的热性能、结晶性能、力学性能、阻隔性能增高, 可燃性降低, 并且具有可降解性。将该类纳米复合材料涂布于纸张表面, 可以改善纸张的力学性能和纸张对气体的阻隔性^[30]。

Ling 等^[31]制备了含银纳米颗粒(Ag-NP)负载的季铵化羧甲基甲苯磺酸/有机蒙脱土(QAOM)纳米复合材料, 通过使用季铵化羧甲基壳聚糖(QCMC)和有机蒙脱土(OMMT)作为Ag-NP合成的还原剂和稳定剂, 获得新型QAOM纳米复合材料。通过表面涂层和加入内部添加剂的方法制备具有QAOM纳米复合材料的纸张。QAOM纳米复合材料的存在影响成品纸的拉伸、撕裂和破裂强度, 通过使用表面涂层制备的纸比使用内部添加剂方法产生的纸更好。

Wang 等^[32]制备出蒙脱石/壳聚糖纳米复合材料, 可以降低纸张粗糙度。蒙脱石的含量低、分散速度快和分散剂含量高时, 纸张的平滑度和伸长率均较好, 且蒙脱石/壳聚糖纳米复合涂层纸的涂层定量高、分散剂含量高、蒙脱石的含量高和分散速度快会使其水

蒸气阻隔性能更优异。基于这些结果,有望开发蒙脱石/壳聚糖纳米复合材料取代单一壳聚糖以满足包装行业的包装材料对环境和储存的要求。

2.4 纳米氧化物对纸张性能的影响

纳米级的 SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO 和 TiO_2 等由于其尺寸较小,涂布纸张后纸材会具有较高的表面覆盖性,从而使纸张具有较强的抑菌性和防紫外线性能,这对于延长纸张的使用寿命也至关重要^[33]。

豆莞莞等^[34]采用硅烷偶联剂改性的纳米 SiO_2 和纳米 Al_2O_3 分别对芳纶纸的力学性能和介电性能进行增强。将稳定分散的各种纳米粒子加入芳纶纸中,纳米 SiO_2 质量分数为 15% 时,芳纶纸的抗张指数和介电强度都得到提高,撕裂指数和紧度的变化不明显,虽结晶度有所降低,但对芳纶纸的热性能没有影响。纳米 Al_2O_3 质量分数为 4% 时,芳纶纸的抗张指数、撕裂指数和介电强度得到提高,紧度基本不变且结晶度有所提高。

Afsharpour 等^[35]研究了氧化锌纳米粒子在造纸工程中对紫外线辐射、污染物气体、霉菌和细菌的破坏性影响有保护作用。由此,将纳米 ZnO/CNC 复合材料用作纸表面上的保护涂层。为了确定该涂层的保护电位,测定了光热加速老化后纸的化学和物理性能。结果表明,纳米复合涂层纸张稳定性好。此外,采用双子霉菌和细菌处理样品,表现出涂层纸对真菌和细菌的积极预防作用。

Tang 等^[36]设计制备了壳聚糖(CTS)/二氧化钛(TiO_2)纳米复合涂层,改善了纤维素纸表面涂层的力学性能。研究 TiO_2 纳米粒子载量对纳米复合材料流变行为的影响,结果表明, TiO_2 纳米粒子载量的增加降低了制备涂层的粘度和动态粘弹性,提高了表面涂布纤维素纸的抗菌活性和力学性能。质量分数为 10% 的二氧化钛纳米颗粒赋予涂布纸总体期望的性能,例如拉伸强度、撕裂强度、亮度、不透明度和透气性。

研究表明纳米 ZnO 的光催化活性强于纳米 SiO_2 ,且纳米 ZnO 具有良好的热稳定性、持久性、人体相容性^[37-38]。经 UVA 照射后 SiO_2 显示出极强的细胞毒性,此外,纳米 TiO_2 的成本高于纳米 ZnO 的 0.5 倍左右。由此,纳米 ZnO 比其他氧化物在制备抗菌纸的应用中更广泛。

2.5 纳米金属对纸张性能的影响

目前已经生产出纳米范围内(1~100 nm)粒径的银、锌、铜、镓等,这些被称为纳米金属^[39]。将银、金或铜纳米颗粒引入涂覆纸张的聚合物膜中,赋予纸张抗菌性,特别是纳米银已被广泛用于提高抗菌活性^[40-41]。抗菌包装纸材料可以提高产品质量,保护

产品免受微生物粘附。

Ling 等^[31]制备环保抗菌剂,制备出含 Ag-NP 负载的季铵化羧甲基甲基苯磺酸/有机蒙脱土(QAOM)纳米复合材料。研究表明,Ag-NP 在干燥的 QAOM 纳米复合材料中保持球形,分散均匀,剥离蒙脱土层均匀分布在 QCMC 基体中,使 QAOM 纳米复合材料的成品纸具有优异的抗菌能力。另外,该研究提供了可应用于造纸工业的高效安全抗菌剂的基础数据。

Youssef 等^[42]制备了含二氧化钛或银纳米颗粒的聚苯乙烯(PS)纳米复合材料,将其涂布于未漂白的稻草纸上。含 TiO_2 质量分数为 5% 的 PS 纳米复合材料可以更好地改善纸张的拉伸强度、吸水性和透气性。对于除了葡萄球菌外所有的用于测试的细菌,Ag 纳米颗粒的抗菌效果均优于 TiO_2 。此外,针对假单胞菌和念珠菌, TiO_2 纳米颗粒没显示出抑制作用。

3 纳米材料改性纸张性能的应用

将纳米材料引入纸张中,改善了纸张的表面性能、光学性能、力学性能、阻隔性能和抗菌性能等,满足了人们对包装多元化的需求,开阔了纸张在多领域的应用,例如医学、电学等领域,还可以作为防霉书画纸、圣经纸、藏经专用纸应用于文化保护领域。目前,主要由于生产能力、生产成本和市场接受度等因素的影响,纳米改性包装纸并未得到大量生产,只有少数行业参与者,包括 BASF SE、Mondi 公司、陶氏化学公司、PolyOne 公司等化工巨头。

3.1 包装领域

应用纳米技术可研发出高性能的特殊包装纸产品,如抗菌纸、防伪纸和优异的瓦楞纸板等,可广泛应用于食品和药品等包装领域。抗菌纸由于其优良的抗菌性可被广泛应用于包装领域,如蔬菜、水果在贮存和运输中的包装袋纸;用于奶酪、黄油等油类食品的包装纸;用于贮存粮食的防霉包装袋纸^[43]。纳米材料可制得超导、光致变色材料,用于制造包装防伪用纸^[44]。纳米纸疏水以及抗菌保鲜等其他特殊性能可以应用于瓦楞纸箱中,以提高纸箱的印刷性能并赋予瓦楞纸箱抗菌保鲜的功能^[45]。纳米复合材料涂布于纸或纸板的表面用于提高包装纸的耐磨性及其印刷适性。

3.2 医学领域

应用纳米材料改性的纸张因其具有优异的抗菌性能,广泛应用于医学等领域,例如医院、超市专用防传染病擦拭纸。将纳米材料复合材料用作涂层可以制备出具有高阻隔性能的防潮、防油、防紫外线的纸张,应用于某类特殊要求的药品包装。此外,还可将纳米材料掺杂在纤维素中,例如,由 ZnO /藻酸钠

纳米复合材料改性的纤维素纤维显示出对大肠杆菌、革兰氏阴性细菌和鼠伤寒沙门氏菌等不同微生物病原体的抗菌活性, 这些改性纤维素织物可以应用于伤口敷料织物^[46]。

3.3 电学领域

将金属纳米粒子、纳米氧化物 (ZnO 和 TiO₂ 等) 掺杂到纸张中可防静电, 用于防静电电子产品的包装。例如, 将纳米粒子添加到芳纶纸中, 期望获得具有良好力学性能和电学性能的芳纶纸。间位芳纶纸不仅可被制作成各种电力设备的绝缘部件, 还可以被加工成蜂窝材料, 用于航空航天、电子等领域。对位芳纶纸可作为耐高温绝缘材料, 例如, SiO₂/Al/SiO₂ 的隔热纳米复合材料涂布于芳纶纸, 可以用于家电隔热或自动化仪表、仪表盘、探头隔热补偿等^[47]。纳米纸因其具有抗菌性能, 还可用作输电工业中的防霉电缆纸。

4 结语

目前, 应用纳米材料改性的包装纸已得到广泛研究, 纳米材料使纸张具备优异的力学性能、阻隔性能、抗菌性、阻燃性和隔热性等, 但也存在以下不足。一方面, 纳米粒子团聚的问题仍未得到彻底的解决, 纳米材料的生产成本高, 使得其在造纸工业并未得到广泛的应用, 生产厂家生产纳米材料改性包装纸仍需攻克生产能力和生产技术等问题。另一方面, 关于纳米材料在纸张回收过程中的回收率和再利用的研究也需作进一步的探讨。此外, 生物塑料的应用前景已备受关注, 将其与纳米材料复合制备的生物纳米复合材料作为涂料涂布于纸张, 为环境友好型包装材料带来了更大的价值。总之, 随着纳米材料和纳米科技的不断发展, 将开辟一个包装技术的新领域, 推动包装工业的发展。

参考文献:

- [1] 沈艳芳. 基于绿色包装材料应用和发展研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
SHEN Yan-fang. Based on Green Packaging Materials Application and Development Research[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [2] CURLING S F, LAFLIN N, DAVIES G M, et al. Feasibility of Using Straw in a Strong, Thin, Pulp Moulded Packaging Material[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 97: 395—400.
- [3] 宋晓磊, 姚春丽, 王乐, 等. 纳米微晶纤维素的制备及在造纸中的应用研究[J]. *造纸科学与技术*, 2011, 30(3): 43—47.
SONG Xiao-lei, YAO Chun-li, WANG Le, et al. Preparation of Nanocrystalline Cellulose and Its Application in Papermaking[J]. *Paper Science and Technology*, 2011, 30(3): 43—47.
- [4] SHARMA C, DHIMAN R, ROKANA N, et al. Nanotechnology: An Untapped Resource for Food Packaging[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2017, 8: 1—22.
- [5] AZADMANJIRI J, BERNDT C C, WANG J, et al. Nanolaminated Composite Materials: Structure, Interface Role and Applications[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(111): 354—360.
- [6] YAN X, WANG Z, HE M, et al. TiO₂ Nanomaterials as Anode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries[J]. *Energy Technology*, 2015, 3(8): 801—814.
- [7] JULKAPLI N M, BAGHERI S. Developments in Nano-additives for Paper Industry[J]. *Journal of Wood Science*, 2016, 62(2): 117—130.
- [8] SONJUI T, JIRATUMNUKUL N. Poly (Lactic Acid) Organoclay Nano Composites for Paper Coating Applications[J]. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, 2014, 36(5): 535—540.
- [9] 周婉茹, 马晓军. 纳米材料增强生物塑料聚羟基脂肪酸的研究进展[J]. *林业机械与木工设备*, 2017, 45(2): 15—19.
ZHOU Wan-ru, MA Xiao-jun. Research Progress on Bioplastic Polyhydroxyalkanoates Reinforced by Nanomaterials[J]. *Forestry Machinery and Woodworking Equipment*, 2017, 45(2): 15—19.
- [10] ISOBE N, KASUGA T, NOGI M. Clear Transparent Cellulose Nanopaper Prepared from a Concentrated Dispersion by High-humidity Drying[J]. *Rsc Advances*, 2018, 8(4): 1833—1837.
- [11] DASAN Y K, BHAT A H, AHMAD F. Polymer Blend of PLA/PHBV Based Bionanocomposites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose for Potential Application as Packaging Material[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 1323—1332.
- [12] KASUGA T, ISOBE N, YAGYU H, et al. Clearly Transparent Nanopaper from Highly Concentrated Cellulose Nanofiber Dispersion Using Dilution and Sonication[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(2): 104.
- [13] WIDIASTUTI I. Polylactide Nanocomposites for Packaging Materials: a Review[C]// *American Institute of Physics Conference Series*, 2016.
- [14] MOUSA S A, LINHARDT R J. Silver Nanoparticles as Anti-microbial: US, 8314078[P]. 2012-11-20.
- [15] 塑料五金网. 技术创新: 复合纸包装或将替代塑料软包装[EB/OL]. (2015-07-20)[2018-03-20]. http://www.sjwj.com/Information/InfoForDetail_134434.html.
Plastic Metal Net. Technical Innovation: Composite Paper Packaging or Replacement of Plastic Soft Packaging[EB/OL]. (2015-07-20)[2018-03-20]. http://www.sjwj.com/Information/InfoForDetail_134434.html.
- [16] 杜俊. 纳米纤维素增韧 PHBV 的工艺及机理研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2016.
DU Jun. Process and Mechanism of Nanocellulose on

- Toughening Modification of PHBV[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.
- [17] STARK N M. Opportunities for Cellulose Nanomaterials in Packaging Films: a Review and Future Trends[J]. *Journal of Renewable Materials*, 2016, 4(5): 313—326.
- [18] LIMA M M D S, BORSALI R. Cellulose Microcrystals: Structure, Properties and Application[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(7): 771—772.
- [19] 祝靖超, 唐孙东日, 宋先亮, 等. 添加纳米材料对纸张性能影响的研究[J]. *纸和造纸*, 2011(5): 33—35.
ZHU Jing-chao, TANG Sun-dong-ri, SONG Xian-liang, et al. Effect of Adding Nanomaterials on Paper Properties[J]. *Paper and Papermaking*, 2011(5): 33—35.
- [20] EL-WAKIL N A, HASSAN E A, ABOU-ZEID R E, et al. Development of Wheat Gluten/Nanocellulose/Titanium Dioxidenano Composites for Active Food Packaging[J]. *Journal of Science Direct*, 2015, 124(1): 337—346.
- [21] MARTINS N C T, FREIRE A S R, NETO C P, et al. Antibacterial Paper Based on Composite Coatings of Nanofibrillated Cellulose and ZnO[J]. *Journal of Science Direct*, 2013, 417(10): 111—119.
- [22] SONG Z P, XIAO H N, ZHAO Y. Antibacterial Paper Based on Composite Coatings of Nanofibrillated Cellulose and ZnO[J]. *Journal of Science Direct*, 2014, 111(4): 442—448.
- [23] EL-WAKIL N A, KASSEM N F, HASSAN M L. Hydroxypropyl Celluloserice Straw Oxidized Cellulose Nanocrystalsnano Composites and Their Use in Paper Coating[J]. *Journal of Science Direct*, 2016, 93(2): 186—192.
- [24] CAHÚ T B, SILVA R A, SILVA R P, et al. Evaluation of Chitosan-based Films Containing Gelatin, Chondroitin 4-Sulfate and ZnO for Wound Healing[J]. *Applied Biochemistry & Biotechnology*, 2017, 183(3): 765—777.
- [25] ELIAS N, CHANDREN S, ATTAN N, et al. Structure and Properties of Oil Palm-based Nanocellulose Reinforced Chitosan Nanocomposite for Efficient Synthesis of Butyl Butyrate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 281—292.
- [26] YUN Y H, YOUN H G, SHIN J Y, et al. Preparation of Functional Chitosan-based Nanocomposite Films Containing ZnS Nanoparticles[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 104: 1150—1157.
- [27] 王璇. 纳米纤维素改性聚乳酸复合材料及增容机理研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
WANG Xuan. The Study of Cellulose Nanofibrils Modified Poly(lactic acid) Composites and the Compatibilization Mechanism[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [28] HASSAN E A, HASSAN M L, ABOU-ZEID R E, et al. Novel Nanofibrillated Cellulose/Chitosan Nanoparticles Nanocomposites Films and Their Use for Paper Coating[J]. *Journal of Science Direct*, 2016, 93(12): 219—226.
- [29] SOARES N D F F, MOREIRA F K V, FIALHO T L, et al. Antibacterial Coated Paper Reinforced with Nanoclay[J]. *Italian Journal of Food Science*, 2011, 23: 121—124.
- [30] AFSHARPOUR M, IMANI S. Preventive Protection of Paper Works by Using Nanocomposite Coating of Zinc Oxide[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2017, 25: 142—148.
- [31] LING Y, LUO Y, LUO J, et al. Novel Antibacterial Paper Based on Quaternized Carboxymethyl Chitosan/Organic Montmorillonite/Ag NP Nanocomposites[J]. *Journal of Science Direct*, 2013, 51(9): 470—479.
- [32] WANG S H, JING Y. Effects of Formation and Penetration Properties of Biodegradable Montmorillonite/Chitosan Nanocomposite Film on the Barrier of Package Paper[J]. *Journal of Science Direct*, 2017, 138(12): 74—80.
- [33] TAN H, FENG Y, CHEN J, et al. Preparation and Characterization of Nano-ZnO Antibacterial Cardboard[J]. *Nanoscience & Nanotechnology Letters*, 2017, 9(3): 241—246.
- [34] 豆莞莞. 纳米粒子增强芳纶纸性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
DOU Guan-guan. Improving Aramid Paper Properties by Nanoparticles[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2015.
- [35] AFSHARPOUR M, IMANI S. Preventive Protection of Paper Works by Using Nanocomposite Coating of Zinc Oxide[J]. *Journal of Science Direct*, 2017, 25(4): 142—148.
- [36] TANG Y J, HU X L. Chitosan/Titanium Dioxide Nanocomposite Coatings: Rheological Behavior and Surface Application to Cellulosic Paper[J]. *Journal of Science Direct*, 2016, 151(6): 752—759.
- [37] 庞昕. MFC/纳米 ZnO 涂布纸抗菌性能的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
PANG Xin. Study on Antibacterial Performance of MFC/Nano ZnO Coated Paper[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [38] ETEFAGH R, ROZATI S M, AZHIR E, et al. Synthesis and Antimicrobial Properties of ZnO/PVA, CuO/PVA, and TiO₂/PVA Nanocomposites[J]. *Scientia Iranica*, 2017, 24(3): 1717—1723.
- [39] AFRA E, NARCHIN P. Creating Extended Antimicrobial Property in Paper by Means of Ag and Nanohybrids of Montmorillonite (MMT)[J]. *Holzforschung*, 2017, 71(5): 445—454.
- [40] BIKEL M, VAN ERKEL J. Antimicrobial Membrane Containing Silver Nanoparticles: WO, EP2616166 A1[P]. 2013-11-14.
- [41] JANKAUSKAITĖ V, LAZAUSKAS A, BALTRUSAITIS V. Method for Fabrication of Silver Nanoparticles Containing Aliphatic Silicone Acrylate Based Or-

- ganic-Inorganic Composite Coating with Antibacterial Activity: WO, EP 3133111 A1[P]. 2017- 02-22.
- [42] YOUSSEF A M, KAMEL S, EL-SAMAHY M A. Morphological and Antibacterial Properties of Modified Paper by PS Nanocomposites for Packaging Applications[J]. Journal of Science Direct, 2013, 98(6): 1166—1172.
- [43] SHEIKH S, D'SOUZA S. Packaging with an Antibacterial Coating: US, 20170267431[P]. 2017-09-21.
- [44] 谢清萍, 彭建军, 张权. 纳米材料在纸张表面处理中的应用[J]. 中国造纸, 2014, 33(3): 61—67.
XIE Qing-ping, PENG Jian-jun, ZHANG Quan. Application of Nanomaterials in Paper Surface Treatment[J]. Chinese Pulp and Paper, 2014, 33(3): 61—67.
- [45] 中国包装网. 详谈纳米技术在瓦楞包装中的应用[J]. 中国包装, 2015(4): 66—68.
- China Packaging Network. Discuss the Application of Nanotechnology in Corrugated Packaging[J]. Packaging World, 2015(4): 66—68.
- [46] REHIM M H A, EL-SAMAHY M A, BADAWY A A, et al. Photocatalytic Activity and Antimicrobial Properties of Paper Sheetsmodified with TiO₂/Sodium Alginate Nanocomposites[J]. Journal of Science Direct, 2016, 417(4): 194—199.
- [47] 赵永生, 司联蒙, 陆赵情, 等. 复合涂层改善对位芳纶纸亲水性能的研究[J]. 陕西科技大学学报, 2017, 35(5): 1—4.
ZHAO Yong-sheng, SI Lian-meng, LU Zhao-qing, et al. Study on the Improvement of Hydrophilicity of Para-aramid Paper by Composite Coating[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2017, 35(5): 1—4.