

新材料技术

纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用进展

刘仁^{1,2}, 鲁鹏^{1,2}, 吴敏^{1,2}, 黄崇杏^{1,2}

(1.广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004;

2.广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室, 南宁 530004)

摘要: **目的** 介绍纳米纤维素在包装中的应用与国内外的研究现状, 阐述纳米纤维素在改善包装材料气体阻隔性能方面的作用机理、作用方式及作用效果, 并对纳米纤维素在气体包装材料领域中的应用前景进行展望。**方法** 归纳整理国内外文献, 简单介绍纳米纤维素的基本性能和制备, 以及纳米纤维素复合材料的制备方法, 并重点整理分析纳米纤维素复合材料在阻隔包装材料领域的应用与进展。**结果** 纳米纤维素具有来源广泛、可降解、可再生以及高结晶度等优良特性, 在包装材料中加入纳米纤维素可以显著提高包装材料的气体阻隔性能。**结论** 随着对纳米纤维素研究的不断深入, 纳米纤维素在气体阻隔包装材料中的应用会越来越广泛。

关键词: 纳米纤维素; 气体阻隔; 包装材料

中图分类号: TS71⁺¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)07-0051-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.008

Application Progress of Nano-cellulose in Gas Barrier Packaging Materials

LIU Ren^{1,2}, LU Peng^{1,2}, WU Min^{1,2}, HUANG Chong-xing^{1,2}

(1.College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2.Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp and Paper & Pollution Control, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: The work aims to introduce the application of nanocellulose in packaging and current research status in the world. It focuses on the mechanism, mode of action and effect of nanocellulose in improving the gas barrier properties of packaging materials, and prospects for application of nanocellulose in packaging materials. The literatures at home and abroad were summarized. The basic properties and preparation of nanocellulose and the preparation of nanocellulose composites were briefly introduced. The application and progress of nanocellulose composites in the field of gas barrier packaging material were sorted out and analyzed emphatically. Nanocellulose can be prepared from various resources, and it has several excellent properties such as biodegradability reproducibility and high crystallinity. Incorporation of nanocellulose into the packaging materials can significantly improve the barrier properties. With the constant deepening of researches on nanocellulose, the application of nanocellulose in gas barrier packaging material would be more extensive.

KEY WORDS: nanocellulose; gas barrier; packaging material

收稿日期: 2018-11-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21706041); 广西大学科研基金(XGZ160294); 制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(201737)

作者简介: 刘仁(1993—), 男, 广西大学硕士生, 主攻气体阻隔包装。

通信作者: 鲁鹏(1984—), 女, 广西大学讲师、硕导, 主要研究方向为阻隔包装材料。

随着人们生活水平的逐渐提高,食品种类也逐渐增多,对各类包装材料的性能也提出了更高的要求。与包装材料接触的气体种类繁多,氧气与水蒸气的渗透会导致食品腐败变质,因此食品包装材料对各类气体的阻隔性能会影响食品的保存时间、保存环境、保存质量^[1]。

现阶段的气体阻隔材料主要有合成塑料、玻璃、铝、锡等,虽然这些材料具有较高的强度和气体阻隔性能,但也具有一些缺点,如不可降解与不可循环利用。纳米纤维素由于其特殊的形态以及化学特性,可以与一些材料复合,形成高度缠绕的纳米纤维网络结构,显著提高复合材料的气体阻隔性能,理论上能解决食品包装的气体阻隔问题^[2]。纳米纤维素在材料性能、制备工艺、可降解、价格等方面具有诸多优势,因此纳米纤维素被认为是具有巨大发展潜能的新型包装材料之一。

1 纳米纤维素简介及其在包装中的应用

纤维素是地球上存在最多的可再生天然物质,主要由植物光合作用产生,细菌^[3]、真菌^[4]、藻类^[5]等生物也含有纤维素。因纤维素来源广泛、价格低廉、可再生、在自然环境中可自然降解,因此是一种拥有巨大潜力的新型包装材料^[6]。天然纤维经过机械、化学、生物等方法处理,去除纤维中的无定形区并将纤维细化,使纤维素至少有一维空间尺寸在 1~100 nm 之间,即可获得纳米纤维素^[7]。

1.1 CNC

纤维素纳米晶体(Cellulose Nanocrystals, CNC)主要由化学法制得^[8],具有结晶度高、机械强度优异等特点^[9],可作为纳米高分子填料来提高复合材料的力学性能和阻隔性能,已广泛应用于复合涂料与抗菌活性包装等领域^[10]。Chi 等^[11]将纤维素纳米晶体(CNC)、壳聚糖(CS)和羧甲基纤维素(CMC)溶液混合,并利用溶液浇铸法制备出三元多糖聚电解质复合薄膜(PPC),其中 CNC 作为纳米增强填料增强了复合薄膜的力学性能和阻隔性能,可以作为阻隔涂层防止液体(油脂、水和油)向基材渗透。Lyu 等^[12]将纤维素纳米晶体(CNC)引入到疏水性聚偏二氟乙烯(PVDF)中制备了具有防污性能的复合薄膜,研究表明 CNC/PVDF 膜具有优异的防污性能,其利用 CNC 的亲水性在膜表面形成水化层,能够有效减少污染物的沉积。Natterodt 等^[13]利用溶液浇铸法制备了热塑性聚氨酯(PU)/CNC 纳米复合材料,并通过动态机械分析、拉伸试验和压缩试验表征该复合材料的力学性能。研究发现,PU/CNC 纳米复合材料断

裂伸长率高达 500%,与纯 PU 或均相纳米复合材料相比,PU/CNC 复合材料拥有更优异的力学性能和阻尼性能。

1.2 NFC

纤维素纳米纤丝(Nanofibrillated Cellulose, NFC)主要由机械法制得^[14],具有良好的力学性能、气体阻隔性能和生物相容性^[15]。许多研究表明,NFC 可以有效增强纳米复合薄膜的抗微生物效果和阻隔性能,在活性抗菌包装领域中具有很大的应用潜力^[16]。Yu 等^[17]利用溶液浇铸法制备 NFC/玉米淀粉/壳聚糖复合薄膜,研究发现当薄膜中 NFC 的质量分数大于 60% 时,复合薄膜的抗菌性能、光阻隔、氧气阻隔和水蒸气阻隔能力显著增强。Amini 等^[18]将胶体银纳米颗粒与 NFC 混合,并将混合溶液(NFC/Ag)沉积在纸上,发现 Ag 纳米颗粒吸附在 NFC 的表面上并且在纸表面上形成光滑、致密的涂层,NFC/Ag 涂层对大肠杆菌(革兰氏阴性)和金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性)等细菌均有良好抗菌活性,此外,纸张的水蒸气透过率、耐油性和拉伸强度等性能均得到改善。Saini 等^[19]使用偶联剂将 Nisin 固定在 TONC(由 NFC 经过 TEMPO 氧化后制得)上,利用电导滴定法和氮含量测定法分析 TONC 表面接枝的 Nisin 含量;经过抗菌活性实验和释放实验发现 TONC/Nisin 薄膜对革兰氏阳性细菌(枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌)均显示出优异的抗菌活性。

1.3 BNC

细菌纳米纤维素(Bacterial Nanocellulose, BNC)主要由生物法制得^[20],具有纯度高、生物相容性高^[21]、结晶度高、聚合度高以及生物合成时的可调控性等优势^[22],在生物技术领域拥有巨大的应用前景^[23]。Zhang 等^[24]在培养醋酸纤维杆菌期间加入了一定量的壳聚糖(CS),并利用原位培养技术制备出了 CS/BNC 复合片材;CS/BNC 复合片材保留了 BNC 水凝胶的结构特征,且分子间氢键有所减少,因此吸水能力得到提高,力学性能也得到改善,此外,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出抑菌特性。Osorio 等^[25]将热塑性淀粉(TPS)与质量分数为 2% 的甘油加入醋酸杆菌培养基中,接种醋酸杆菌后在室温下进行一段时间的发酵,将柠檬酸和 NaH_2PO_4 作为催化剂与所得产物交联,经过干燥热压后得到 BNC/TPS 复合纳米薄膜。与原 BNC 膜相比,BNC/TPS 复合薄膜拥有更好的热稳定性、力学性能和水蒸气阻隔性能。

纳米纤维素是一种用途广泛的生物质纳米材料,能够增强包装材料的阻隔性能、力学性能、抗菌性能等,符合可持续发展的要求。目前,对于纳米纤维素的应用仍然处于商业尝试阶段,主要原因是纳米纤维

素的生产工艺、应用技术尚不完善,需要在进一步的研究中进行优化,以实现大批量生产,降低生产效益及成本,使其应用于普通包装材料中。

2 纳米纤维素的阻隔机理

在纤维素纳米材料的早期发展过程中,人们对纳米纤维素的拉伸模量与断裂强度等力学性能给予了很大的关注。随着人们对纳米纤维素认识的逐渐深入,纳米纤维素对氧气、水、水蒸气和油脂等物质的阻隔性能也逐渐被人们所了解。大量研究表明,纳米纤维素对氧气、二氧化碳等气体有良好的阻隔性能,但对水具有较高的亲和力,因此对水蒸气、油脂以及水的阻隔性能及阻隔机理需要继续探究^[26]。

理论研究表明气体扩散并通过包装薄膜需经过 3 个步骤,扩散过程见图 1^[27]。

1) 包装薄膜接触到扩散的气体分子并吸附气体分子,同时气体分子在膜表面溶解。

2) 气体分子逐渐溶解在膜中,气体分子会在浓度差的作用下,由浓度高的一边向浓度低的一边扩散。

3) 当膜内气体的浓度达到饱和时,气体分子从膜的另一侧表面析出;当膜内与膜两侧气体浓度稳定时气体扩散完成^[28]。

理论上,如果使气体在膜内扩散速率减慢,并延长扩散路径,那么就可以改善包装薄膜的气体阻隔性能。通过在包装薄膜内加填有机物、无机物和黏土等气体阻隔材料都可以加强包装薄膜对气体的阻隔性能,其中纳米纤维素具有较高的结晶度,能有效阻隔气体扩散,因此被纳米纤维素加强后的复合薄膜对氧气、二氧化碳等气体的阻隔性均有很大提升。

2.1 CNC

纤维素纳米晶体(CNC)具有非常高的结晶度,而气体分子无法通过高度结晶的区域,因此 CNC 能够增强复合薄膜的气体阻隔性能。气体分子透过薄膜经过路径的长度要大于所测薄膜的厚度,CNC 作为增强填料能减少复合薄膜内部的孔隙率并增加曲折度,使气体分子渗透的路径更加曲折,渗透的时间更加漫长,间接增强了薄膜的气体阻隔性能(见图 2a^[29])。

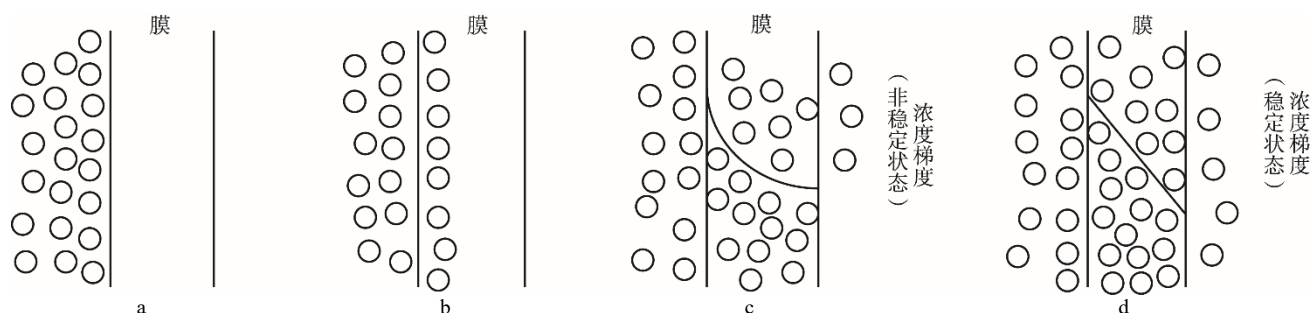
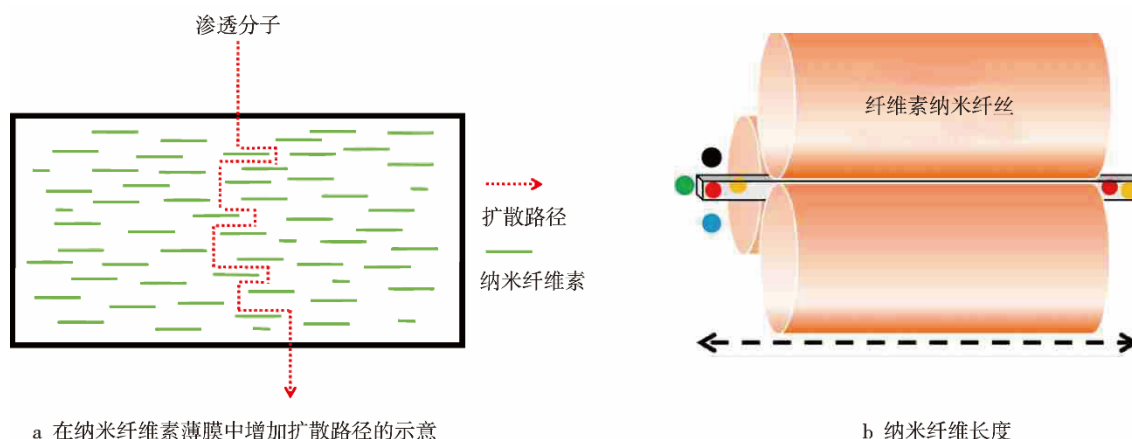


图 1 气体通过膜的扩散过程

Fig.1 Mechanism of gas diffusion in non-porous membrane



a 在纳米纤维素薄膜中增加扩散路径的示意

b 纳米纤维长度

图 2 在纳米纤维素薄膜中增加扩散路径的示意与纤维间腔结构

Fig.2 Schematic representation of increased diffusion path within the nanocellulose films and structure of the interfibrillar cavities

Cheng 等^[30]将 CNC 分散在瓜尔胶(GG)溶液中,利用溶液浇铸法制备出了可生物降解的复合薄膜。CNC 作为一种结晶度较高的填充物,增强了复合薄

膜的氧气阻隔性能、硬度和弹性模量。Sukyai 等^[31]将乳清蛋白分离物溶液(WPI)与 CNC 共混并形成薄膜,与纯 WPI 薄膜相比,水蒸气透过率和氧气透

过率降低。当薄膜中 CNC 的质量分数为 8% 时水蒸气透过率和氧气透过率最低, 气体阻隔性能最强, 可作为食品包装薄膜的替代产品。

2.2 NFC

纤维素纳米纤丝 (NFC) 是高度稳定的纳米纤维素, 纳米纤维素薄膜内部存在的孔隙是氧气与水蒸气分子渗透的主要路径。NFC 因其固有的柔软性导致 NFC 内部的原纤维分子发生缠结, 从而形成了高密度和更加曲折的扩散路径, 使得气体渗透的孔隙更小 (见图 2b^[32]), 因此具有优异的气体阻隔性能^[33]。

Kumar 等^[34]通过溶液浇铸法制备 NFC 与 MFC 薄膜, 分别研究了 MFC 与 NFC 薄膜的各种物理性质; 研究发现 NFC 显示出了优异的拉伸强度、弹性模量与透光率, MFC 和 NFC 薄膜对水蒸气与氧气均有出色的阻隔性。Dai 等^[35]将 TOCNs 悬浮液与羟丙基瓜尔胶 (HPG) 溶液混合, 通过溶液浇铸法制备了 HPG/TOCNs 复合薄膜; 对 HPG/TOCNs 复合薄膜进行表征发现 HPG 和 TOCNs 具有优异的混溶性, 与纯 HPG 薄膜相比, 复合薄膜具有更高的气体阻隔性能。然而, NFC 的气体阻隔性能对环境湿度要求较高, 使得 NFC 对水蒸气的阻隔性能会受到影响。Aulin 等^[36]研究了在不同相对湿度 (RH) 下 NFC 薄膜的透氧性, 发现当相对湿度较低时, NFC 膜的氧气透过率低; 当相对湿度逐渐升高时, NFC 膜的氧气透过率呈指数增长, 这是因为当 NFC 膜中的水分达到一定程度时, 对膜结构造成了破坏, 使得氧气透过率快速升高。

2.3 BNC

细菌纤维素 (BNC) 具有独特的三维纳米网络结构, 是性能最好、使用价值最高的纤维素材料, 也是国际生物材料研究的热点之一^[37]。在阻隔性能方面, 由于 BNC 膜内有无数的纳米纤维束缠结在一起, 使膜结构变的致密、聚合度变高, 展现出较好的气体阻隔性能, 与 NFC 的阻隔机理相似。然而, 细菌纤维素内部存在大量的亲水性基团, 分子间及分子内部均由氢键相互连接, 拥有优异的吸水性能与持水性能, 因此 BNC 内部有很多小孔可保持水分, 使得凝胶状的 BNC 气体阻隔性能并不理想。

George 等^[38]利用碱处理方法提纯出无杂质的 BNC, 制备了 BNC 薄膜, 研究发现, 碱处理后在没有破坏 BNC 薄膜结构的情况下, BNC 薄膜具有优异的氧气阻隔性能与力学性能。Urbina 等^[39]利用葡萄糖醋酸杆菌生产细菌纳米纤维素 (BNC) 膜, 通过将 BNC 膜浸入聚乳酸 (PLA) 与聚乙二醇 (PEG) 的氯仿溶液中, 制备了 BNC/PLA 薄膜, 其中 PEG 作为增容剂改善 PLA 与 BNC 的界面相容性; 与相同条件下的纯 BNC 膜相比, 由质量分数为 96% 的 BNC 与质量

分数为 4% 的 PLA 组成的 BNC/PLA 薄膜水蒸气透过率降低了 54%, 可见 PLA 与 BNC 的结合增强了 BNC 薄膜的水蒸气阻隔性能。

综上所述, 纳米纤维素拥有优异的气体阻隔性能, 但是纳米纤维素对水蒸气的阻隔性能并不理想。究其原因, 人们普遍认为纳米纤维中含有丰富的亲水基团, 使得水蒸气分子更容易透过纳米纤维素薄膜。当环境的相对湿度较高时, 纳米纤维素表面丰富的亲水基团吸水膨胀导致其致密网络结构被破坏, 从而失去对氧气和水蒸气的阻隔性能^[40]。利用现有的技术与方法或者开发新技术与新方法, 将纳米纤维素与其他高分子材料相结合, 制备出气体阻隔性能优良的复合材料是目前主要研究的方向。

3 纳米纤维素增强包装材料的气体阻隔性能

纳米纤维素作为纳米尺度的高分子增强材料, 具有力学性能、耐溶剂性能、热稳定性优异与结晶度高等特点, 能够有效增强复合材料的力学性能和气体阻隔性能。在包装材料领域, 纳米纤维素可以与现有的包装材料相结合制备出阻隔性能优良的复合包装材料, 现阶段纳米纤维素与其他高分子材料的结合方式主要有 3 种: 熔融复合、溶液浇铸法以及表面涂覆^[41]。

3.1 熔融复合

将纳米纤维素与固体聚合物混合, 固体聚合物在高温下逐渐熔融呈粘流态, 利用螺杆与挤出模具之间形成的高压制备出薄膜、板材、细丝或截面形状一定的连续塑料型材^[42]。由于在熔融复合的过程中产生的高温高压会使纳米纤维素发生破碎和热降解等问题, 因此选择相对熔点较低的聚合物作为基质, 避免纳米纤维素被破坏。

Gray 等^[43]将纤维素纳米晶体 (CNC) 与低密度聚乙烯 (LDPE) 与热塑性淀粉 (TPS) 利用挤出成型法制备出了纳米复合材料, 研究发现 CNC 加入到 LDPE/TPS 共混物中后, 所得复合材料的吸水率、水蒸气渗透系数 (WVP) 和水蒸气透过率 (WVTR) 均得到改善, 这意味着 CNC 极大地改进了 LDPE/TPS 复合材料的阻隔性能。为了改善挤出成膜的效果, 需要提高基质与纳米纤维素的初始混合度, 使纳米纤维素在基质中完全分散。Ambrosio-Martin 等^[44]利用球磨机将聚乳酸 (PLA) 与细菌纤维素纳米晶体 (BCNC) 充分混合, 经高温熔融后挤出得到 PLA/BCNC 复合薄膜; 对复合薄膜表征时发现 BCNC 增强了复合材料的结晶度, 提升了气体阻隔性能; 当相对湿度为 80% 时, 与纯 PLA 膜相比, 复合薄膜氧气透过率降

低了 90%。Herrera 等^[45]采用挤出成型制备了聚乳酸 (PLA)/纤维素纳米晶体 (CNC)/壳多糖纳米晶体 (ChNC) 的纳米复合材料, 发现纳米纤维素晶体对膜的结晶度、光学、热学、阻隔性能和力学性能均有改善, 与纯 PLA 膜相比, PLA/CNC/ChNC 复合薄膜的氧气透过率降低了 82%。

3.2 溶液浇铸法

溶液浇铸法是指在一定条件下配置出需要成膜的纳米纤维素与聚合物的混合液体, 将该液体铺展在模具上使溶剂蒸发, 并最终成膜的方法。该方法需要将纳米纤维素悬浮液与聚合物溶液混合, 根据聚合物溶解性能的不同可分为 2 类: 水溶性聚合物与非水溶性聚合物。

3.2.1 非水溶性聚合物

常见非水溶性的包装材料主要有 PE, PP, PET, PS 等, 纳米纤维素表面具有大量的羟基, 因此不能很好地分散在有机溶剂中, 需要对纳米纤维素进行改性处理。改性后的纳米纤维素可以稳定地分散在有机溶剂中, 再将纳米纤维素悬浮液与聚合物溶液混合通过溶液浇铸法制得纳米复合薄膜。

孟令馨等^[46]将 PLA 溶于二氯甲烷中, 并添加一定量的 ANCC (乙酰化纳米纤维素), 随后采用溶液浇铸法制备复合薄膜。当 ANCC 添加质量为总质量的 0.5% 时, 与纯 PLA 薄膜相比, 复合薄膜的氧气透过率降低了 42%。Trifol 等^[47]将 CNC, CNF 以及纳米蒙脱土 (C30B) 加入 PLA 溶液中制备了 PLA/CNF/C30B 与 PLA/CNC/C30B 复合薄膜。因其纳米纤维素与纳米蒙脱土产生协同作用, 氧气透过率 (OTR) 降低了 90%, 水蒸气透过率降低了 76%, 在保持薄膜高透明度的同时使薄膜的阻隔性能、热稳定性以及力学性能均得到改善。Follain 等^[48]将 M-CNC (CNC 进行异氰酸酯改性得到 M-CNC) 与 CNC 加入到 PLC (聚己内酯) 中制备出了 PCL/CNC 与 PCL/M-CNC 薄膜, 利用 N_2 , O_2 与 CO_2 对复合薄膜进行气体阻隔性能测试, 与纯 PCL 膜相比, 复合薄膜的气体透过率下降了 90%。

3.2.2 水溶性聚合物

纳米纤维素可以在水中分散并形成稳定悬浮液, 与溶于水的聚合物混合。将该混合溶液铺展在模具上利用引流、蒸发或挥发等方法可除去溶剂, 并最终成膜。

Shankar 等^[49]将琼脂 (Agar) 与 NC, MCC 按一定比例混合制备出 Agar/NC, Agar/MCC 和纯 Agar 薄膜; 通过分析发现当加入 NC 的质量分数为 3% 时, 复合薄膜的气体阻隔性能与力学性能达到最佳, 与纯 Agar 薄膜相比, Agar/NC 薄膜的水蒸气透过量减少了

26.5%。Li 等^[50]制备了聚乙烯醇 (PVA)/纤维素纳米晶须 (CNW)/壳聚糖复合材料, 通过表征发现 CNW 和壳聚糖的局部在静电相互作用下聚集, 使纳米复合材料的抗微生物性质、氧气阻隔性能和力学性能均得到改善; 与原 PVA 膜相比, PVA/CNW/壳聚糖复合薄膜的氧气透过率降低了 75%。Dai 等^[51]使用阳离子瓜尔胶 (CGG) 与阴离子 TOCNs (经过 TEMPO 氧化的 NFC) 通过逐层浇铸的方法 (LBL) 制备了 CGG/TOCNs 多层膜; 研究发现, CGG/TOCNs 多层膜的层数由 4 层增加到 8 层时, 水蒸气透过率减少了 43.8%, 氧气透过率降低了 28%, 随着层数的增加阻隔性能逐渐增强。Xu 等^[52]通过溶液浇铸法制备了聚乙烯醇 (PVA)/CN 薄膜和聚乙烯醇 (PVA)/CNF/氧化石墨烯 (GO) 薄膜, 当质量分数为 8% 的 CNF 加入 PVA 基质中时, O_2 渗透量从 $13.36 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 降至 $11.66 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 吸水率分别从 164.2% 降至 98.8%。进一步向 PVA/CNF 基质中添加质量分数为 0.6% 的 GO 后, 薄膜的氧气渗透量和吸水率降低至 $3.19 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 91.2%。聚乙烯醇 (PVA) 分子链上含有大量羟基, 当 GO 与 CNF 加入到 PVA 基质中会形成氢键, 进而增强了复合薄膜的气体阻隔性能。

3.3 表面涂覆

纳米纤维素在水中具有优异的分散性, 可以单独涂覆在基材表面, 也可以与其他传统涂料组成复合涂层一起使用。将含有纳米纤维素的液体悬浮液均匀施加到基材表面, 由于基材表面孔隙的大小不同, 纳米纤维素可能沉积在基材表面也可能与溶剂渗透进入基材中, 但均会增强包装材料的气体阻隔性能。

将含有纳米纤维素的液体悬浮液均匀施加到光滑的基材表面上, 使其沉积在基材表面并形成涂层。Chen 等^[53]将由不同纤维制备的 TEMPO 氧化纳米原纤化纤维素 (TO-NFC) 分散体涂布在 PLA 膜上, 探究了他们的氧气阻隔性能。发现复合薄膜的氧气透过率比纯 PLA 膜低 95%。胡雪峰等^[54]将纳米纤维素涂覆在聚酰胺薄膜 (OPA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 (PET)、赛璐玢薄膜 (CELL) 以及聚丙烯薄膜 (OPP) 等 4 种薄膜上, 并对 4 种薄膜的氧气阻隔性能进行探究, 发现 OPA 复合膜的隔氧性能最好, 其隔氧系数为 $0.003 \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{kPa})$, 明显优于其余 3 种复合膜。Aulin 等^[55]将纳米原纤化纤维素 (NFC) 或羧甲基纤维素 (CMC) 与聚乙烯亚胺 (PEI) 交替沉积层叠在柔性聚乳酸 (PLA) 底物上, 与纯 PLA 膜相比, 在 PLA 上沉积 50 层 PEI/NFC 时, 氧气透过率降低了 94%, 水蒸气透过率降低了 52%; 在 PLA 上沉积 50 层 PEI/CMC 时, 氧气透过率降低了 93%, 水蒸气透过率降低了 48%。

如果基材表面孔隙过大则会有部分纳米纤维素

与溶剂通过基材表面的小孔渗透进入基材中,增强复合材料的阻隔性能^[56—57](见图 3^[57])。Kumar 等^[58]将高粘度的纳米纤维素(CNF)悬浮液涂布在纸板上,随着 CNF 涂层厚度增大,纸板的阻隔性能随之增加,水蒸气透过率降低了 85%,空气透过率也大幅降低。El-Samahy 等^[59]由甘蔗渣获得纳米纤维素(NCC)和甘蔗渣原纸,并用纳米纤维素(NCC)改性甘蔗渣原纸,将不同浓度的 NCC、抗菌剂和壳聚糖(Ch)涂

布在甘蔗渣原纸上。结果表明,NCC 提高了纸张的力学性能和气体阻隔性,透过 1 m³ 空气所需时间从 3.1 s 上升到 26.3 s。Tyagi 等^[60]以光滑的纸张为基材,将纤维素纳米晶体(CNC)、纳米蒙脱石粘土(MMT)与粘合剂大豆蛋白按一定比例混合,并加入表面活性剂烷基烯酮二聚体(AKD)制备了复合涂层;研究发现,与普通纸张相比,涂布复合涂层纸张的水蒸气透过率减少了 27%,空气渗透率降低了 88%。

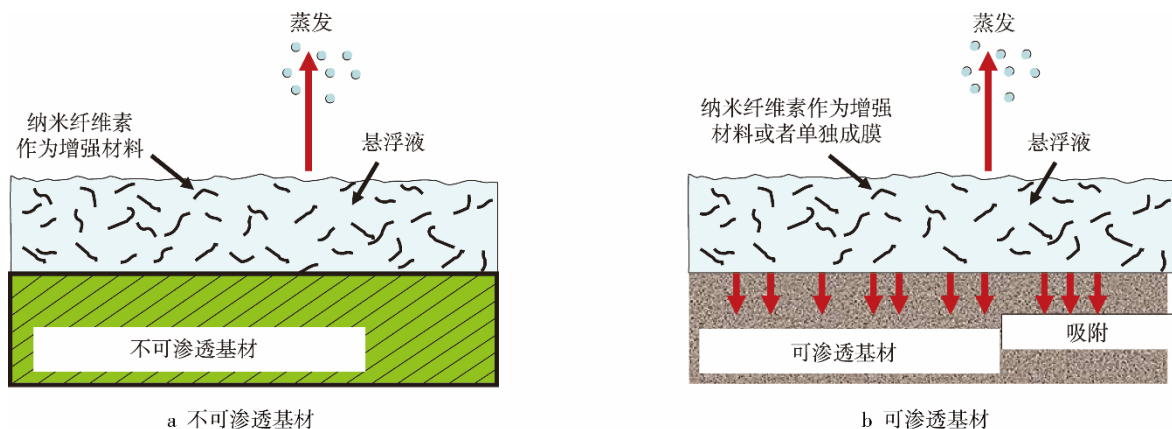


图 3 涂层工艺
Fig.3 Coating Processes

4 结语

文中介绍了 CNC, CNF, BNF 等 3 种纳米纤维素的制备方法、阻隔机理以及纳米纤维素复合薄膜的制备方法,提到了最近国际上纳米纤维素在气体阻隔方面的应用。现在主要的气体阻隔材料为 PE, PP, PVC, EVA 以及 PLA 等石油基材料,由于石油基材料的不可降解性,对环境造成了极大的污染。如果能够解决纳米纤维素对水、水蒸气、油脂阻隔性较差的问题,以纳米纤维素为代表的一系列新材料将完全代替石油基材料。

纳米纤维素由于尺寸较小,可以直接进入人体细胞,尤其是纳米纤维素复合材料用作食品包装时,安全问题更加不容忽视,因此应当重视纳米纤维素的潜在风险。在提倡绿色发展的今天,来源广泛、环境友好、性能优越的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] AZEREDO H M C, ROSA M F, MATTOSO L H C. Nanocellulose in Bio-based Food Packaging Applications[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 97: 664—671.
- [2] RAMPAZZO R, ALKAN D, GAZZOTTI S, et al. Cellulose Nanocrystals from Lignocellulosic Raw Materials, for Oxygen Barrier Coatings on Food Packaging Films[J]. Packaging Technology and Science, 2017, 30(10): 645—661.
- [3] LAROMAIN A, TRONER T, PINI I, et al. Free-standing Three-dimensional Hollow Bacterial Cellulose Structures with Controlled Geometry via Patterned Superhydrophobic-hydrophilic Surfaces[J]. Soft Matter, 2018, 14(19): 3955—3962.
- [4] YARBROUGH J M, ZHANG R, MITTAL A, et al. Multifunctional Cellulolytic Enzymes Outperform Processive Fungal Cellulases for Coproduction of Nanocellulose and Biofuels[J]. ACS Nano, 2017, 11(3): 3101—3109.
- [5] CHEN Y W, LEE H V, JUAN J C, et al. Production of New Cellulose Nanomaterial from Red Algae Marine Biomass Gelidium Elegans[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 1210—1219.
- [6] LEDE J. Cellulose Pyrolysis Kinetics: an Historical Review on the Existence and Role of Intermediate Active Cellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 94: 17—32.
- [7] O'SULLIVAN A C. Cellulose: the Structure Slowly Unravels[J]. Cellulose, 1997, 4(3): 173—207.
- [8] TANG L R, HUANG B, DAI D S. Spectrum and Rheological Properties of Nanocellulose Crystal Prepared with Cation Exchange Resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 6: 45—48.
- [9] LIM K. Cellulose-based Nanocrystals: Sources and Applications via Agricultural Byproducts[J]. Journal of Biosystems Engineering, 2018, 43(1): 59—71.

- [10] THEIVASANTHI T, ANNE CHRISTMA F L, TOYIN A J, et al. Synthesis and Characterization of Cotton Fiber-based Nanocellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 832—836.
- [11] CHI K, CATCHMARK J M. Improved Eco-friendly Barrier Materials Based on Crystalline Nanocellulose/Chitosan/Carboxymethyl Cellulose Polyelectrolyte Complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 80: 195—205.
- [12] LV J, ZHANG G, ZHANG H, et al. Improvement of Antifouling Performances for Modified PVDF Ultrafiltration Membrane with Hydrophilic Cellulose Nanocrystal[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 1091—1100.
- [13] NATTERODT J C, MEESORN W, ZOPPE J O, et al. Functionally Graded Polyurethane/Cellulose Nanocrystal Composites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(6): 1700661.
- [14] HMC A, KWE M, ROSA M F, et al. Edible Films from Alginate-acerola Puree Reinforced with Cellulose Whiskers[J]. *LWT-food Science and Technology*, 2012, 46(1): 294—297.
- [15] NAIR S S, YAN N. Bark Derived Submicron-sized and Nano-sized Cellulose Fibers: From Industrial Waste to High Performance Materials[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 258—266.
- [16] NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Production of Cellulose Nanofibrils: a Review of Recent Advances[J]. *Industrial Crops & Products*, 2016, 93: 2—25.
- [17] YU Z, ALSAMMARAE F K, NAYIGIZIKI F X, et al. Effect and Mechanism of Cellulose Nanofibrils on the Active Functions of Biopolymer-based Nanocomposite Films[J]. *Food Research International*, 2017, 99: 166—172.
- [18] AMINI E, AZADFALLAH M, LAYEGHI M, et al. Silver-nanoparticle-impregnated Cellulose Nanofiber Coating for Packaging Paper[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 1—14.
- [19] SAINI S, SILLARD C B, BELGACEM M N, et al. Nisin Anchored Cellulose Nanofiber for Long Term Antimicrobial Active Food Packaging[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(15): 12422—12430.
- [20] FERRER A, PAL L, HUBBE M. Nanocellulose in Packaging: Advances in Barrier Layer Technologies[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 95: 574—582.
- [21] 马霞, 王瑞明, 关凤梅, 等. 发酵生产细菌纤维素菌株的特点[J]. *食品与发酵科技*, 2005, 41(1): 20—22.
MA Xia, WANG Rui-ming, GUAN Feng-mei, et al. Characteristics of Bacterial Cellulose Strains Produced by Fermentation[J]. *Food Science and Technology*, 2005, 41(1): 20—22.
- [22] NIAMSAP T, LAM N T, SUKYAI P. Production of Hydroxyapatite-bacterial Nanocellulose Scaffold with Assist of Cellulose Nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 205: 159—166.
- [23] OSORIO M, FERNANDEZ-MORALES P, GANAN P, et al. Development of Novel Three-dimensional Scaffolds Based on Bacterial Nanocellulose for Tissue Engineering and Regenerative Medicine: Effect of Processing Methods, Pore Size, and Surface Area[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2019, 107(2): 348—359.
- [24] ZHANG P, CHEN L, ZHANG Q, et al. Using in Situ Nanocellulose-coating Technology Based on Dynamic Bacterial Cultures for Upgrading Conventional Biomedical Materials and Reinforcing Nanocellulose Hydrogels[J]. *Biotechnology Progress*, 2016, 32(4): 1077—1084.
- [25] OSORIO M A, RESTREPO D, VELÁSQUEZCOCK J A, et al. Synthesis of Thermoplastic Starch-bacterial Cellulose Nanocomposites via in Situ Fermentation[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, 25(9): 1607—1613.
- [26] HUBBE M A, FERRER A, TYAGI P, et al. Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: a Review[J]. *Bioresources*, 2016, 12(1): 2143—2233.
- [27] 汪锰, 王湛, 李政雄. 膜材料及其制备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
WANG Meng, WANG Zhan, LI Zheng-xiong. *Membrane Materials and Their Preparation*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [28] FERRER A, PAL L, HUBBE M. Nanocellulose in Packaging: Advances in Barrier Layer Technologies[J]. *Industrial Crops & Products*, 2017, 95: 574—582.
- [29] NAIR S S, ZHU J Y, DENG Y, et al. High Performance Green Barriers Based on Nanocellulose[J]. *Sustainable Chemical Processes*, 2014, 2(1): 23—29.
- [30] CHENG S, ZHANG Y, CHA R, et al. Water-soluble Nanocrystalline Cellulose Films with Highly Transparent and Oxygen Barrier Properties[J]. *Nanoscale*, 2015, 8(2): 973—978.
- [31] SUKYAI P, ANONGJANYA P, BUNYAHWUTHAKUL N, et al. Effect of Cellulose Nanocrystals from Sugarcane Bagasse on Whey Protein Isolate-based Films[J]. *Food Research International*, 2018, 154: 112—120.
- [32] ROILO D, MAESTRI C A, SCARPA M, et al. Cellulose Nanofibrils Films: Molecular Diffusion through Elongated Sub-nano Cavities[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(28): 15437—15447.
- [33] LINDSTRÖM M, TOM. Aspects on Nanofibrillated Cellulose (NFC) Processing, Rheology and NFC-film Properties[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2017, 29: 68—75.
- [34] KUMAR V, BOLLSTRÖM R, YANG A, et al. Comparison of Nano-and Microfibrillated Cellulose

- Films[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3443—3456.
- [35] DAI L, WANG B, LONG Z, et al. Properties of Hydroxypropyl Guar/TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibrils Composite Films[J]. *Cellulose*, 2015, 22(5): 3117—3126.
- [36] AULIN C, GÄLLSTEDT M, LINDSTRÖM T. Oxygen and Oil Barrier Properties of Microfibrillated Cellulose Films and Coatings[J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 559—574.
- [37] GATENHOLM P, KLEMM D. Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications[J]. *MRS Bulletin*, 2010, 35(3): 208—213.
- [38] GEORGE J, RAMANA K V, SABAPATHY S N, et al. Physico-mechanical Properties of Chemically Treated Bacterial (*Acetobacter Xylinum*) Cellulose Membrane[J]. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 2005, 21(8/9): 1323—1327.
- [39] URBINA L, ALGAR I, GARCÍA-ASTRAIN C, et al. Biodegradable Composites with Improved Barrier Properties and Transparency from the Impregnation of PLA to Bacterial Cellulose Membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(28): 43669.
- [40] 茹静, 耿璧垚, 童聪聪, 等. 纳米纤维素基吸附材料[J]. *化学进展*, 2017(10): 1228—1251.
RU Jing, GENG Bi-yao, TONG Cong-cong, et al. Nanocellulose-based Adsorbent Materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2017(10): 1228—1251.
- [41] 曹静. 基于纤维素溶解工艺调控的全纤维素复合材料制备[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
CAO Jing. Preparation of All-cell Composites Based on Cellulose Dissolution Process[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [42] 徐浙云, 许皓彦, 许忠斌. 微通道环形排列结构塑料管道的成型工艺研究[J]. *中国塑料*, 2017, 31(4): 57—62.
XU Zhe-yun, XU Yan-yan, XU Zhong-bin. Research on Molding Process of Microchannel Circular Arrangement Plastic Pipe[J]. *China Plastics*, 2017, 31(4): 57—62.
- [43] GRAY N, HAMZEY Y, KABOORANI A, et al. Influence of Cellulose Nanocrystal on Strength and Properties of Low Density Polyethylene and Thermoplastic Starch Composites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 115: 298—305.
- [44] AMBROSIO-MARTÍN J, LOPEZ-RUBIO A, FABRA M J, et al. Assessment of Ball Milling Methodology to Develop Polylactide-bacterial Cellulose Nanocrystals Nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(10): 41605.
- [45] HERRERA N, SALABERRIA A M, MATHEW A P, et al. Plasticized Polylactic Acid Nanocomposite Films with Cellulose and Chitin Nanocrystals Prepared Using Extrusion and Compression Molding with Two Cooling Rates: Effects on Mechanical, Thermal and Optical Properties[J]. *Composites Part A*, 2016, 83: 89—97.
- [46] 孟令馨, 徐淑艳, 谢元仲. 聚乳酸/乙酰化纳米纤维素薄膜制备及性能研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(11): 249—252.
MENG Ling-xin, XU Shu-yan, XIE Yuan-zhong. Preparation and Properties of Polylactic Acid/Acetylated Nanocellulose Film[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2016, 37(11): 249—252.
- [47] TRIFOL J, PLACKETT D, SILLARD C, et al. Hybrid Poly (Lactic Acid)/Nanocellulose/Nanoclay Composites with Synergistically Enhanced Barrier Properties and Improved Thermomechanical Resistance[J]. *Polymer International*, 2016, 65(8): 988—995.
- [48] FOLLAIN N, BELBEKHOUCHE S, BRAS J, et al. Tunable Gas Barrier Properties of Filled-PCL Film by Forming Percolating Cellulose Network[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 545: 26—30.
- [49] SHANKAR S, RHIM J W. Preparation of Nanocellulose from Micro-crystalline Cellulose: the Effect on the Performance and Properties of Agar-based Composite Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135: 18—26.
- [50] LI H Z, CHEN S C, WANG Y Z. Preparation and Characterization of Nanocomposites of Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanowhiskers/Chitosan[J]. *Composites Science & Technology*, 2015, 115: 60—65.
- [51] LEI D, ZHU L, JIE C, et al. Robust Guar Gum/Cellulose Nanofibrils Multilayer Films with Good Barrier Properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5477—5485.
- [52] XU C, SHI L, GUO L, et al. Fabrication and Characteristics of Graphene Oxide/Nanocellulose Fiber/Poly (Vinyl Alcohol) Film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39): 45345.
- [53] CHEN Y F, GENG B Y, RU J, et al. Comparative Characteristics of TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers and Resulting Nanopapers from Bamboo, Softwood, and Hardwood Pulps[J]. *Cellulose*, 2017, 24(11): 1—14.
- [54] 胡云峰, 魏增宇, 李飞, 等. 纳米纤维素涂层软包装材料的制备及其隔氧性能评价[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(15): 298—303.
HU Yun-feng, WEI Zeng-yu, LI Fei, et al. Preparation of Nanocellulose-coated Soft Packaging Materials and Evaluation of Their Oxygen Barrier Properties[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(15): 298—303.
- [55] AULIN C, KARABULUT E, TRAN A, et al. Transparent Nanocellulosic Multilayer Thin Films on Polylactic Acid with Tunable Gas Barrier Properties[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7352—7359.
- [56] AMINI E, AZADFALLAH M, LAYEGHI M, et al.

- Silver-nanoparticle-impregnated Cellulose Nanofiber Coating for Packaging Paper[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 1—14.
- [57] HUBBE M A, FERRER A, TYAGI P, et al. Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: a Review[J]. *Bioresources*, 2017, 12(1): 2143—2233.
- [58] KUMAR V, ELFVING A, KOIVULA H, et al. Roll-to-roll Processed Cellulose Nanofiber Coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(12): 3603—3613.
- [59] EL-SAMAHY M A, MOHAMED S A A, ABDEL REHIM M H, et al. Synthesis of Hybrid Paper Sheets with Enhanced Air Barrier and Antimicrobial Properties for Food Packaging[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 168: 212—219.
- [60] TYAGI P, HUBBE M A, LUCIA L, et al. High Performance Nanocellulose-based Composite Coatings for Oil and Grease Resistance[J]. *Cellulose*, 2018, 25(6): 1—15.