纳米纤维素原位负载四氧化三铁杂化材料的构筑及磁性薄膜的研究

林诗雨，陈丹，范小平，曹黎明*
（华南农业大学 食品学院，广州 510642）

摘要：目的 以纤维素纳米晶（CNC）为模板，通过共沉淀法在其表面生成四氧化三铁（Fe_3O_4），构建 Fe_3O_4@CNC 磁性杂化粒子，再将杂化粒子与聚乙烯醇（PVA）结合制备磁性复合膜。**方法** 采用共沉淀法在 CNC 表面原位生成 Fe_3O_4，然后通过溶液复合法将杂化粒子与 PVA 复合制备磁性复合膜，并对杂化粒子及复合膜的形貌、力学性能、热稳定性、紫外线防护性能和磁性等进行研究。**结果** 通过原位负载提高杂化粒子在基体中的分散性，提升复合膜的拉伸强度、模量等，并使其表现出优异的紫外线防护性能和磁性。**结论** 成功制备具有优异力学性能和紫外线防护性能的 Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜，复合膜在电磁防护包装等领域具有一定的应用潜力。研究成果为磁性复合膜的研发和应用提供新的思路和方法，具有广阔的应用前景。

关键词：磁性复合膜；纤维素纳米晶；Fe_3O_4；原位负载
中图分类号：TB484；TB33 **文献标志码：**A **文章编号：**1001-3563(2025)07-0017-07
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.07.003

Construction of Hybrid Materials via in Situ Loading of Fe_3O_4 on Nanocellulose and Study of Magnetic Thin Films

LIN Shiyu, *CHEN Dan*, *FAN Xiaoping*, *CAO Liming**
(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: The work aims to generate ferric oxide (Fe_3O_4) on the surface of cellulose nanocrystals (CNC) by co-precipitation method, and construct magnetic hybrid particles Fe_3O_4@CNC, and combine them with polyvinyl alcohol (PVA) to prepare magnetic composite films. Fe_3O_4 was in-situ generated on the surface of CNC by co-precipitation method, and then the hybrid particles were combined with PVA to prepare magnetic composite films by solution compounding method. The morphology, mechanical properties, thermal stability, ultraviolet protection and magnetic properties of the hybrid particles and the composite films were studied. The dispersion of hybrid particles in the matrix was improved by in-situ loading, the tensile strength and modulus of the composite films were improved, and the films showed excellent UV protection and magnetic properties. Fe_3O_4@CNC/PVA magnetic composite films with excellent mechanical properties and UV protection are successfully prepared in this study, which have certain application potential in electromagnetic protective packaging and other fields. The research results provide a new idea and method for the development and application of magnetic composite films, and have broad application prospects.

KEY WORDS: magnetic composite film; cellulose nanocrystals; Fe_3O_4; in-situ loading

收稿日期：2024-11-05
基金项目：国家自然科学基金青年项目（22105075）；广州市基础与应用基础研究专题（2024A04J3893）
*通信作者

聚乙烯醇（PVA）是一种具有优良生物相容性和可降解性的高分子材料，广泛应用于食品包装、药物传递和生物医学等领域[1]。PVA 因良好的成膜能力在膜材料中扮演着重要角色，但是单一 PVA 薄膜的力学强度和功能性有限[2]，通常需要对其进行改性以满足不同场合的使用需求。

近年来，磁性材料的引入为功能膜的设计提供新的思路。四氧化三铁（Fe_3O_4）作为一种常见的磁性材料，因优异的磁性、化学稳定性和生物相容性等成为功能化聚合物的理想填料[3]。将 Fe_3O_4 掺入 PVA 膜，不仅可以提高力学性能，还能赋予其磁响应能力，使该材料在药物释放、环境监测和生物成像等领域展现广阔的应用前景[4-5]。Fe_3O_4 纳米粒子与聚合物复合时分散性较差，导致膜的均匀性和性能下降[6]，改善 Fe_3O_4 在聚合物基体中的分散性成为制备高性能复合膜的关键。

为了提高 Fe_3O_4 在聚合物中的分散性，研究人员尝试通过表面修饰和引入分散剂等方法进行改性。García 等[7]采用壳聚糖包覆 Fe_3O_4 纳米粒子，通过静电作用增强其在 PVA 中的分散性。Zhou 等[8]的研究表明，利用表面活性剂包覆 Fe_3O_4 颗粒能够显著减少团聚现象，从而改善复合膜的力学性能和磁响应能力。尽管这些研究已取得一定进展，但表面修饰方法通常涉及复杂的化学处理过程，可能引入杂质或降低材料的生物相容性。

纤维素纳米晶体（CNC）为通过化学、物理或生物方法处理天然纤维素（如木材、棉花、秸秆等）得到的具有高结晶度的一维棒状纳米晶体[9]，直径通常为 2~20 nm，长度可达数百纳米，比表面积大，黏合力强，具有可再生性、生物相容性和可降解性等特性[10-12]。CNC 的纳米尺寸效应展现出独特的物理化学特性，如增强的力学强度、良好的光学性能和热稳定性等[13]。因独特的化学结构特点和分散稳定性[14]，以 CNC 为模板或分散剂制备杂化材料得到越来越多的关注。Nguyen 等[15]将 CNC 作为模板，通过溶液浇铸法制备 PVA/CNC/TiO_2 复合材料，显著提升材料的力学性能和抗紫外线性能。Low 等[16]研究 CNC 与 Fe_3O_4 的杂化制备过程，发现 CNC 可以有效稳定 Fe_3O_4 纳米粒子的分散性，同时增强复合材料的磁性能和热稳定性。

目前，已有研究将 CNC 与 Fe_3O_4 纳米粒子复合来改善 Fe_3O_4 在聚合物基体中的分散性。郑国华等[17]通过共沉淀法成功将 Fe_3O_4 纳米粒子分散于 CNC 基体，改善复合材料的力学性能和磁响应能力。Low 等[16]研究 CNC 浓度对 Fe_3O_4 纳米粒子在分散稳定性、磁性能和润湿性方面的影响，揭示 CNC 作为稳定剂在调控材料性能中的重要作用。尽管这些研究为 Fe_3O_4 和 CNC 复合材料提供了有价值的见解，但主要集中于 Fe_3O_4 的表面修饰，对于 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的原位合成及其在 PVA 膜中的应用研究有限。PVA 在包装领域具有广泛的应用，赋予其磁性，有助于进一步扩展它在电磁防护等领域的应用。

本文旨在通过共沉淀法在 CNC 表面原位合成 Fe_3O_4 纳米粒子，制备 Fe_3O_4@CNC 磁性杂化粒子，并将其分散于 PVA 水溶液，通过溶液浇铸法制备磁性复合膜。本研究有效改善 Fe_3O_4 在 PVA 基体中的分散性，显著提升复合膜的磁响应性能和力学性能，不仅为 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的原位构筑提供新的思路，还为磁性复合膜的制备及应用提供借鉴。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料：纤维素纳米晶体（CNC），直径 4~10 nm，桂林奇宏科技有限公司；聚乙烯醇（PVA），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；六水氯化铁（$FeCl_3·6H_2O$），福晨（天津）化学试剂有限公司；四水氯化亚铁（$FeCl_2·4H_2O$），山东西亚化学工业有限公司；氢氧化钠（NaOH），上海麦克林生化科技股份有限公司。

主要仪器：LC-OES-120 悬臂式电动搅拌器，上海力辰邦西仪器科技有限公司；LHS-250SC 恒温恒湿箱，上海齐欣科学仪器有限公司；DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器，上海仪昕科学仪器有限公司；Apreo 2C 扫描电子显微镜，美国赛默飞世尔科技公司；Talos F200S 扫描透射电子显微镜，美国赛默飞世尔科技公司；IR Affinity-1S 傅里叶变换红外光谱仪，日本岛津；Mettler Toledo TGA 1 热重分析仪，瑞士梅特勒托利多；Mini Flex 型 X 射线粉末衍射仪，日本理学；Lake Shore 7404 振动样品磁强计，美国 Lake Shore；CMT1000 系列万能单轴拉伸试验机，珠海市三思泰捷电气设备有限公司；UV-4802S 紫外-可见分光光度计，尤尼科（上海）仪器有限公司；DSC 3 差示扫描量热仪，瑞士梅特勒托利多。

1.2 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的制备

以 CNC 为生物基模板，Fe^{2+}和 Fe^{3+}为前驱体，采用共沉淀法在 CNC 表面原位合成 Fe_3O_4 纳米粒子，具体步骤如下。将 CNC 水悬浮液（100 mL，1%）、$FeCl_2·4H_2O$（0.257 0 g）和 $FeCl_3·6H_2O$（0.699 0 g）加入烧杯并混合均匀，然后将 1 mol/L 的 NaOH 溶液缓慢加入混合液，调节 pH 值至 11。此过程中悬浮液变黑，在 70 ℃水浴条件下搅拌 30 min 结束反应。使用沉淀用去离子水在 5 000 r/min 速度下对悬浮液离心 3 次并进行分散，直至悬浮液 pH 值为 7~8，得到均匀分散、浓度为 30%的 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子悬浮液。根据 $FeCl_2·4H_2O$ 和 $FeCl_3·6H_2O$ 加入量的不同，分别制备不同 Fe_3O_4 比例的杂化粒子，并命名为

$x$$Fe_3O_4$@CNC，$x$ 表示杂化粒子中 Fe_3O_4 的理论生成量占 CNC 质量的百分数，分别为 30、50、80。例如，30Fe_3O_4@CNC 表示该杂化粒子中 Fe_3O_4 的理论生成量为 CNC 质量的 30%。

1.3　Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜的制备

将一定量的 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子分散液与预先配制的 PVA 溶液（40 mL，5%）在机械搅拌下混合 60 min，然后通过超声处理进一步混合溶液并消泡，得到均匀的悬浮液。将混合悬浮液倒入培养皿，在 70 ℃的烘箱中干燥 24 h，得到 Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜。为简化说明，将制备的具有不同杂化粒子含量的复合膜命名为 $x$$Fe_3O_4$@CNC/y PVA，$y$ 表示复合膜中杂化粒子用量占 PVA 质量的百分数，分别为 5、10 和 20。例如，5PVA 表示复合膜中杂化粒子的用量为 PVA 质量的 5%。

1.4　分析表征

用扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，SEM）和透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope，TEM）观察样品的微观形貌；用傅里叶红外光谱仪（Fourier Transform Infrared，FTIR）分析样品的化学结构，样品经 KBr 压片，记录 600~4 000 cm^{-1} 的红外光谱；用热重分析仪（Thermal Gravimetric Analyzer，TGA）评估样品的热稳定性，温度为 20~800 ℃，升温速率为 20 ℃/min，氮气气氛；用 X 射线衍射（X-Ray Diffraction，XRD）仪分析物相，振动样品磁强计（Vibrating Sample Magnetometer，VSM）测量磁性；力学性能通过万能单轴拉伸试验机进行测试，拉伸速率为 80 mm/min，标距为 50 mm；用紫外-可见分光光度（Ultraviolet-Visible spectroscopy，UV-Vis）计测定光学特性，波长为 200~800 nm，扫描速度为 600 nm/min；用差示扫描量热（Differential Scanning Calorimeter，DSC）仪分析玻璃化转变温度，样品在氮气气氛下由 20 ℃加热至 120 ℃，加热速率为 10 ℃/min。

2　结果与讨论

2.1　Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的结构分析

通过 FTIR 分析 CNC、Fe_3O_4 和 50Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的化学结构，结果如图 1a 所示。3 346 cm^{-1} 附近的峰对应于 CNC 上的 O—H 拉伸振动，2 900 和 1 419 cm^{-1} 处的峰分别属于—CH_2 的不对称和弯曲振动[18]。1 155 cm^{-1} 和 1 113 cm^{-1} 处的振动分别对应于不同的 C—O—C 键伸缩振动模式，1 059 cm^{-1} 处的振动可能对应于 C—OH 伸缩振动或 C—O 振动。1 581 cm^{-1} 附近的峰值与吸收水的 O—H 弯曲振动有关[19]。在 Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的光谱中，617 cm^{-1} 处的峰为 Fe_3O_4 中的 Fe—O 伸缩振动峰[20]，证实杂化粒子中存在 Fe_3O_4。与纯 Fe_3O_4 相比，杂化粒子中 Fe—O 的伸缩振动峰从 572 cm^{-1} 红移到 617 cm^{-1} 附近，表明 Fe_3O_4 与 CNC 之间存在较强的相互作用。

图 1b 为 CNC、Fe_3O_4 和杂化粒子的 XRD 图谱。CNC 在 2θ 为 14.8°、16.4°和 22.6°处的衍射峰分别对应(101)、(10$\bar{1}$)和(002)晶面[21]，呈现纤维素 I 型晶体结构。Fe_3O_4@CNC 杂化粒子在 2θ 为 31.7°、35.6°、45.5°、53.6°、56.5°和 62.8°处的衍射峰，分别对应 Fe_3O_4 晶体的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面[22]。在杂化粒子中还观察到 2θ=22.6°处存在一个小峰，代表纤维素 I 型晶体结构的（002）晶面[23]，证实杂化粒子中存在 Fe_3O_4 和 CNC。FTIR 和 XRD 结果表明，Fe_3O_4 成功负载到 CNC 表面。

2.2　Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的微观形貌分析

图 2 为 CNC 和 30Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的 TEM 图像。CNC 呈棒状结构，直径为 10~20 nm，长度为 300~500 nm[19]。由图 2b 可知，球形 Fe_3O_4 通过共沉淀法负载到 CNC 表面，即使经过超声处理（100 W，10 min），大部分 Fe_3O_4 仍固定在 CNC 表面，说明 CNC 与 Fe_3O_4 之间存在较强的相互作用[24]。由图 2c 可知，Fe_3O_4 纳米粒子呈球形结构，且粒径分布比较均匀[25]。

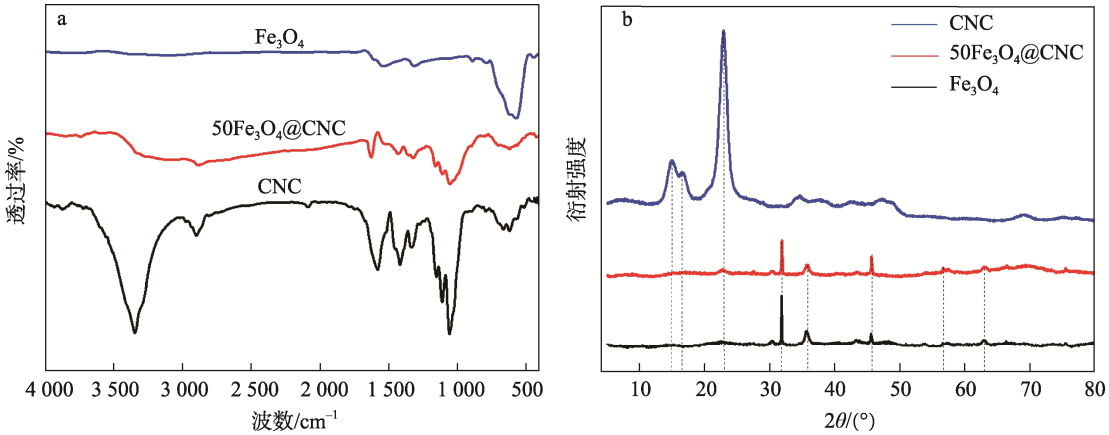
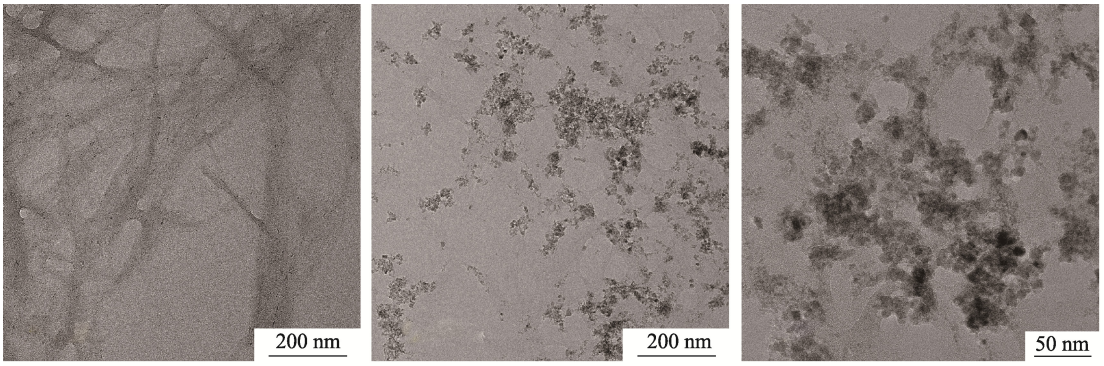


图 1　CNC、Fe_3O_4 和 50Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的 FTIR 曲线（a），XRD 谱图（b）

Fig.1 FTIR curve (a), XRD pattern (b) of CNC, Fe_3O_4 and 50Fe_3O_4@CNC hybrid particles



a 200 nm下CNC的TEM图像　b 200 nm下30Fe_3O_4@CNC的TEM图像　c 50 nm下30Fe_3O_4@CNC的TEM图像

图 2　CNC 和 30Fe_3O_4@CNC 的 TEM 图像

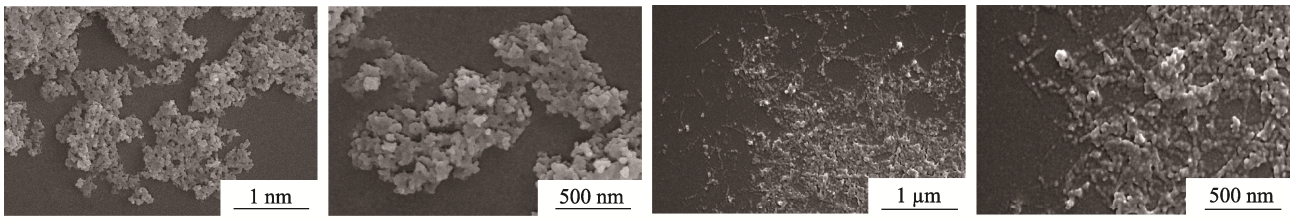
Fig.2 TEM images of CNC and 30Fe_3O_4@CNC

图 3 为 30Fe_3O_4@CNC 杂化粒子和 Fe_3O_4 纳米粒子的 SEM 图像。在相同放大倍数下，Fe_3O_4 纳米粒子出现严重的聚集行为，分散性较差[26]。通过 CNC 作为模板原位生成 Fe_3O_4 后，杂化粒子的分散性得到明显改善，说明在 CNC 表面原位负载是一种改善 Fe_3O_4 分散性的有效方法。

2.3　Fe_3O_4@CNC 杂化粒子的物理特性

图 4a 为不同样品的 TGA 曲线。在 250~400 ℃，CNC 和 80Fe_3O_4@CNC 杂化粒子因 CNC 的热分解而显著失重[27]，杂化粒子中 CNC 的最大质量损失率对应的温度有所提升，表现出更高的热稳定性，表明 Fe_3O_4 吸附在 CNC 表面起到热保护层作用，延缓 CNC 的降解。400 ℃以上，Fe_3O_4 基本保持稳定，80Fe_3O_4@CNC 的残余质量显著高于 CNC，进一步证明 Fe_3O_4 的成功引入提升了杂化粒子的稳定性。

图 4b 为不同样品的 VSM 曲线。在最大磁场强度为 20 000 Oe（1 Oe=(1 000/4π) A/m））的外加磁场下，Fe_3O_4 和 2 种杂化粒子的矫顽力和剩磁率均接近 0，表明它们具有超顺磁性[19]。Fe_3O_4 的饱和磁化强度（M_s）



a 1 μm下Fe_3O_4的SEM图像　b 500 nm下Fe_3O_4的SEM图像　c 1 μm下30Fe_3O_4@CNC的SEM图像　d 500 nm下30Fe_3O_4@CNC的SEM图像

图 3　Fe_3O_4 和 30Fe_3O_4@CNC 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of Fe_3O_4 and 30Fe_3O_4@CNC

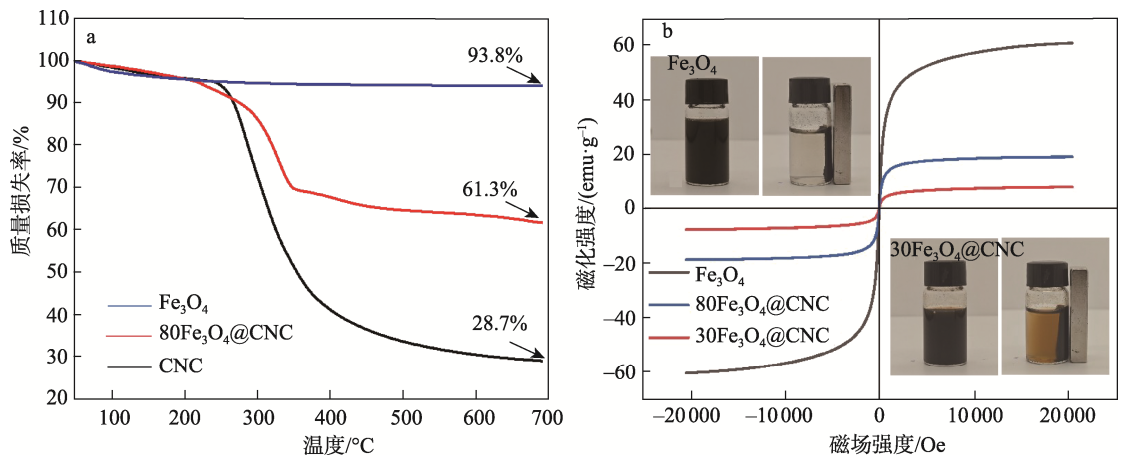


图 4　不同样品的 TGA 曲线（a）、VSM 曲线（b）

Fig.4 TGA curve (a), VSM curve (b) for different samples

为 59.6 emu/g（1 emu/cm^3=1 000 A/m），随着 Fe_3O_4 负载量的增加，磁性增强，30Fe_3O_4@CNC 和 80Fe_3O_4@CNC 的 M_s 分别为 7.6 和 18.5 emu/g。虽然杂化粒子的 M_s 低于 Fe_3O_4，但仍能用磁铁分离，说明 Fe_3O_4 牢固地负载在 CNC 表面。

2.4　Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜的微观形貌分析

以 PVA 为基体，制备不同杂化粒子用量的磁性复合膜。图 5 为不同磁性薄膜样品的 SEM 图像。杂化粒子在基体中整体分散比较均匀，随着用量增加并未出现明显的聚集现象，表明通过共沉淀法将 Fe_3O_4 原位负载到 CNC 表面，能够促进其在高分子基体中良好分散，有利于提升复合膜的性能。

2.5　Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜的力学性能

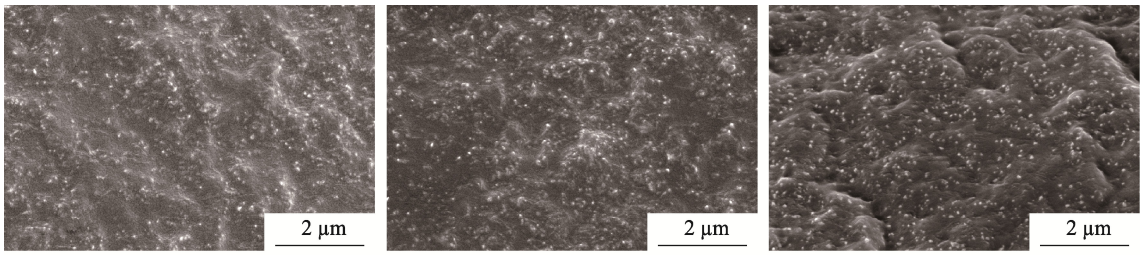
图 6 为不同样品的力学性能。随着杂化粒子用量的增加，复合膜的模量（应力-应变曲线起始阶段的斜率）和抗拉强度均增大，表明杂化粒子显著增强了 PVA 的力学性能[28]。与纯 PVA 相比，复合膜的抗拉强度和断裂伸长率均有所提高，这可能是由于 CNC 表面羟基与 PVA 分子链上的羟基形成氢键[29]。杂化粒子用量较多可能会出现团聚现象，导致断裂伸长率略有下降，但模量仍持续增加。

2.6　Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜的玻璃化转变温度分析

图 7a 为不同 Fe_3O_4 负载量的杂化粒子复合膜的 DSC 曲线。随着杂化粒子中 Fe_3O_4 负载量的增加，复合膜的玻璃化转变温度显著提高，表明杂化粒子与 PVA 分子链之间存在较强的相互作用[30]。杂化粒子均匀分布于 PVA 基体，可能对分子链段形成物理嵌入或缠绕，进一步增强界面结合力[31]，限制 PVA 分子链段的运动，需要更高的温度才能实现分子链段的活化与运动。

2.7　Fe_3O_4@CNC/PVA 磁性复合膜的光学特性

图 7b 为不同样品的 UV-Vis 曲线，3 种复合膜的厚度分别为 0.10、0.10、0.12 mm，厚度的一致性确保吸收性能的可比性。由图 7b 可知，3 种复合膜在紫外线波段对紫外线均有较好的吸收，基本实现全部吸收。随着杂化粒子中 Fe_3O_4 负载量的增加，复合膜



a 30Fe_3O_4@CNC/5PVA的 SEM图像　b 30Fe_3O_4@CNC/10PVA的 SEM图像　c 30Fe_3O_4@CNC/20PVA的 SEM图像

图 5　不同含量 30Fe_3O_4@CNC/PVA 的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of 30Fe_3O_4@CNC/PVA with different contents

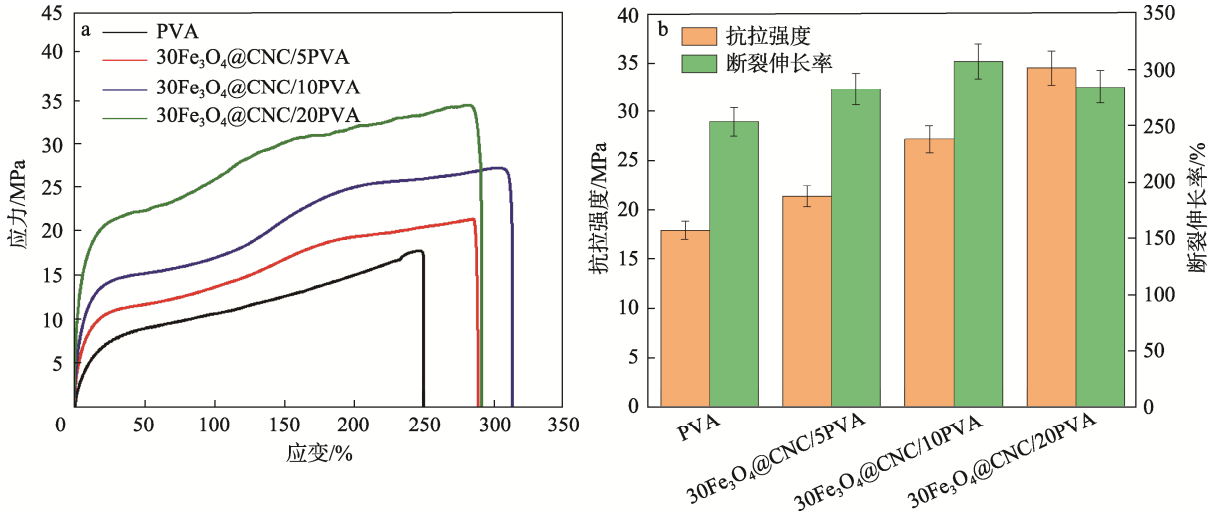


图 6　不同复合薄膜的应力-应变曲线（a）及抗拉强度和断裂伸长率（b）

Fig.6 Stress-strain curves (a), tensile strength and elongation at break (b) of different composite films

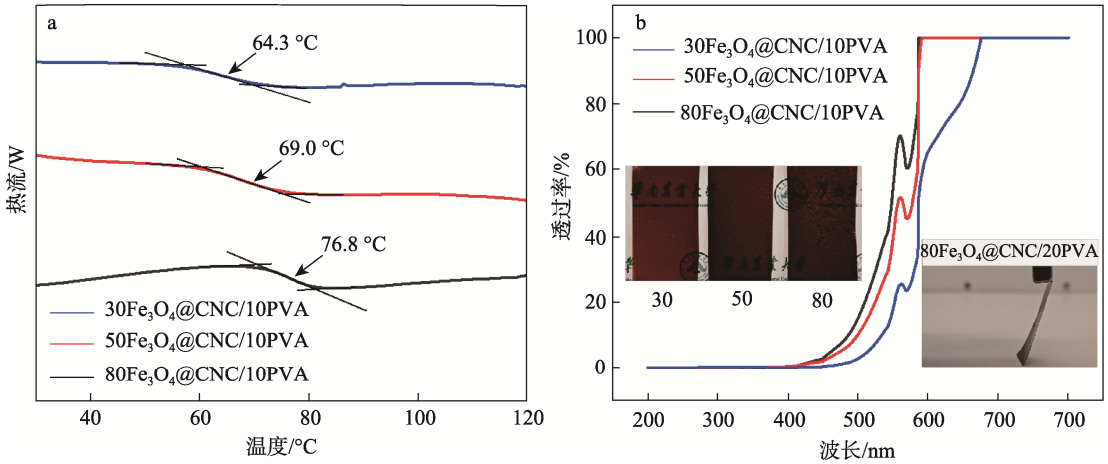


图 7　不同 Fe_3O_4@CNC/PVA 复合薄膜的 DSC 曲线（a），UV-Vis 曲线（b）

Fig.7 DSC curves (a), UV-Vis curves (b) of different Fe3O4@CNC/PVA composite films

在可见光区的吸收率急剧下降。由于 Fe_3O_4 本身具有较强的磁性，磁性杂化粒子的引入赋予 PVA 复合膜一定的磁响应特性，为其在磁响应领域（如电磁防护包装薄膜等）提供潜在的应用价值。

3　结语

以 CNC 为模板，通过原位共沉淀法成功构筑 Fe_3O_4@CNC 磁性杂化粒子，进一步制备具有磁响应特性的 Fe_3O_4@CNC/PVA 复合膜。通过一系列表征手段，验证了 Fe_3O_4 纳米粒子通过共沉淀法在 CNC 表面原位负载的可行性，其与 CNC 的相互作用增强了自身的分散性。杂化粒子在 PVA 基体中整体分散较均匀，而且与基体之间存在较强的界面相互作用，复合膜的力学性能随着杂化粒子的加入得到显著改善。此外，复合膜表现出优异的紫外线防护性能和良好的磁响应特性，为其在磁响应材料（如电磁防护包装薄膜等）领域的应用提供参考。

参考文献：

[1] 李鹏辉，张璐，杨驰，等. 木质素基生物质材料性能与应用的研究进展[J]. 中国造纸, 2022, 41(7): 95-102.
LI P H, ZHANG L, YANG C, et al. Research Progress on the Properties and Applications of Lignin-Based Biomass Materials[J]. China Pulp & Paper, 2022, 41(7): 95-102.

[2] 李维沐，吴慧敏，黄际太，等. 应用于食品领域的纸基功能性包装材料研究进展[J]. 中国造纸，2024, 43(9): 129-137.
LI W M, WU H M, HUANG J T, et al. Progress on the Applications of Paper-Based Functional Packaging Materials in Food Field[J]. China Pulp & Paper, 2024, 43(9): 129-137.

[3] AHMED R M, AL-BERMANY E. Innovative Hydrogel MC/GO-Fe_3O_4 Nanocomposites: Unveiling Morphology and Directorial Behavior for Optoelectronic Device and Antibacterial Activity[J]. Emergent Materials, 2024: 1-14.

[4] 黄驰，谢明威，刘琦，等. 高性能、多功能化的磁性水凝胶材料的研究进展[J]. 高分子通报，2023, 36(1): 54-68.
HUANG C, XIE M W, LIU Q, et al. Research Progress on High-Performance and Multifunctional Magnetic Hydrogel Materials[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(1): 54-68.

[5] 刘天辉，常刚，曹瑞军，等. 超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子在磁共振造影中的应用[J]. 化学进展，2015, 27(5): 601-613.
LIU T H, CHANG G, CAO R J, et al. Applications of Superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles in Magnetic Resonance Imaging[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(5): 601-613.

[6] ALI Z, YAQOOB S, SCHIAVO A L, et al. Optimizing Mechanical and Electrical Performance of SWCNTs/Fe_3O_4 Epoxy Nanocomposites: The Role of Filler Concentration and Alignment[J]. Polymers, 2024, 16(18): 2595.

[7] GARCÍA G, LÁZARO M, CENALMOR A, et al. Cluster/Shell Citrate-Fe_3O_4/Chitosan Nanoparticles for Enhancing Heating Efficiency in Combined Magnetic and Photothermal Therapy[J]. Ceramics International, 2024, 50(19): 36295-36305.

[8] ZHOU Q R, CHEN F, LIU Y, et al. Preparation and Stability Study of Carboxyl Terminated Silicone Oil Modified Silicone-Oil-Based Ferrofluid[J]. Journal of Magnetics, 2019, 24(1): 49-56.

[9] RASHID A B, HOQUE M E, KABIR N, et al. Synthesis, Properties, Applications, and Future Prospective of Cellulose Nanocrystals[J]. Polymers, 2023, 15(20): 4070.

[10] KONTTURI E, LAAKSONEN P, LINDER M B, et al. Advanced Materials through Assembly of Nanocelluloses[J]. Advanced Materials, 2018, 30(24): e1703779.

[11] 孔亚杰, 唐明宇, 符婉琳, 等. 光子晶体纤维的制备及应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5486-5501.
KONG Y J, TANG M Y, FU W L, et al. Research Progress on the Preparation and Application of Photonic Crystal Fibers[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5486-5501.

[12] 王晓珂, 冯冰涛, 殷茂峰, 等. 增韧改性聚乳酸基生物降解材料研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(12): 88-93.
WANG X K, FENG B T, YIN M F, et al. Research Progress of Toughened Modified Polylactic Acid-Based Biodegradable Materials[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(12): 88-93.

[13] BABAEI-GHAZVINI A, VAFAKISH B, PATEL R, et al. Cellulose Nanocrystals in the Development of Biodegradable Materials: A Review on CNC Resources, Modification, and Their Hybridization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 258: 128834.

[14] CHU Y L, SUN Y, WU W B, et al. Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250: 116892.

[15] NGUYEN S V, LEE B K. PVA/CNC/TiO_2 Nanocomposite for Food-Packaging: Improved Mechanical, UV/Water Vapor Barrier, and Antimicrobial Properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 298: 120064.

[16] LOW L E, TEY B T, ONG B H, et al. Dispersion Stability, Magnetivity and Wettability of Cellulose Nanocrystal (CNC)-Dispersed Superparamagnetic Fe_3O_4 Nanoparticles: Impact of CNC Concentration[J]. RSC Advances, 2016, 6(114): 113132-113138.

[17] 郑国华, 陈洁, 梁京祯, 等. 共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 的正交实验研究及特性[J]. 磁性材料及器件, 2015, 46(5): 14-18.
ZHENG G H, CHEN J, LIANG J Z, et al. Orthogonal Experimental Study and Properties on Nanometer Fe_3O_4 Prepared by Co-Precipitation Method[J]. Journal of Magnetic Materials and Devices, 2015, 46(5): 14-18.

[18] JANIĆIJEVIĆ A, PAVLOVIĆ V P, KOVAČEVIĆ D, et al. Structural Characterization of Nanocellulose/Fe_3O_4 Hybrid Nanomaterials[J]. Polymers (Basel), 2022, 14(9): 1819.

[19] CAO L M, CHENG Z Z, YAN M W, et al. Anisotropic Rubber Nanocomposites *via* Magnetic-Induced Alignment of Fe_3O_4/Cellulose Nanocrystals Hybrids Obtained by Templated Assembly[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 363: 203-212.

[20] SIMAAN A J, DÖPNER S, BANSE F, et al. FeIII-Hydroperoxo and Peroxo Complexes with Aminopyridyl Ligands and the Resonance Raman Spectroscopic Identification of the Fe-O and O-O Stretching Modes[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 2000(7): 1627-1633.

[21] 刘治梅, 具本植, 张淑芬. 有机酸催化一锅法制备乙酰化纤维素纳米晶[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5): 172-177.
LIU Z M, JU B Z, ZHANG S F. One-Pot Preparation of CNC-Ac by Organic Acid Catalysis[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5): 172-177.

[22] WEI Y, HAN B, HU X Y, et al. Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles and Their Magnetic Properties[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 632-637.

[23] LI Y, YAO M, LIANG C, et al. Hemicellulose and Nano/Microfibrils Improving the Pliability and Hydrophobic Properties of Cellulose Film by Interstitial Filling and Forming Micro/Nanostructure[J]. Polymers (Basel), 2022, 14(7): 1297.

[24] 朱文雅, 李邦森, 石建军, 等. 天然橡胶有机纳米复合材料的研究现状[J]. 应用化工, 2024, 53(2): 403-407.
ZHU W Y, LI B S, SHI J J, et al. Research Status of Natural Rubber Organic Nanocomposites[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(2): 403-407.

[25] NGUYEN M D, TRAN H V, XU S J, et al. Fe_3O_4 Nanoparticles: Structures, Synthesis, Magnetic Properties, Surface Functionalization, and Emerging Applications[J]. Applied Sciences, 2021, 11(23): 11301.

[26] ALLIA P, BARRERA G, TIBERTO P, et al. Fe_3O_4 Nanoparticles and Nanocomposites with Potential Application in Biomedicine and in Communication Technologies: Nanoparticle Aggregation, Interaction, and Effective Magnetic Anisotropy[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(11): 113903.1-113903.9.

[27] VORONOVA M I, SUROV O V, GUSEINOV S S, et al. Thermal Stability of Polyvinyl Alcohol/Nanocrystalline Cellulose Composites[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 130: 440-447.

[28] ATMAKURI A, PALEVICIUS A, VILKAUSKAS A, et al. Review of Hybrid Fiber Based Composites with Nano Particles-Material Properties and Applications[J]. Polymers, 2020, 12(9): 2088.

[29] 周闯, 李普旺, 屈云慧, 等. 聚乙烯醇膜耐水改性的研究进展[J]. 高分子通报, 2021(2): 9-17.
ZHOU C, LI P W, QU Y H, et al. Research Progress on Water Resistance Modification of Polyvinyl Alcohol Films[J]. Polymer Bulletin, 2021(2): 9-17.

[30] CHEN Y, WANG Y, SHI X, et al. Hierarchical and Reversible Assembly of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Hybrid Stabilized Pickering Emulsions and Their Templating for Macroporous Composite Hydrogels[J]. Carbon, 2017, 111: 38-47.

[31] SAKHACAND N, MUTHURAMALINGAM P, SHAHSAVARI R. Toughness Governs the Rupture of the Interfacial H-Bond Assemblies at a Critical Length Scale in Hybrid Materials[J]. Langmuir, 2013, 29(25): 8154-8163.