

# 纳米纤维素基泡沫材料在包装领域的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.05.009

郝发义 张自聪 胡丹

上海理工大学  
出版印刷与艺术设计学院  
上海 200093

**摘要:** 纳米纤维素作为天然可降解材料,具有优良的力学性能、高比表面积、大长径比等特性。为研究基于纳米纤维素开发的泡沫材料在包装领域的应用,对近年来纳米纤维素基泡沫材料的制备方法及其缓冲、隔热、阻燃、抗菌、疏水等性能进行总结,概括了纳米纤维素泡沫材料在纳米纤维素制备、湿泡沫发泡和泡沫成型干燥等领域的进展。但由于现阶段纳米纤维素制备工艺的复杂性,以及干燥过程中较高的能耗和较长的周期,作为包装材料的关键性能指标还有进一步提升的空间,实现规模化生产仍有一些问题有待解决。通过综述纳米纤维素基泡沫材料在包装领域的研究进展,以期为可持续包装材料的发展提供理论支持。

**关键词:** 纳米纤维素; 可降解泡沫; 干燥方法; 包装

**中图分类号:** TQ328

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)05-0069-09

**引文格式:** 郝发义,张自聪,胡丹,等. 纳米纤维素基泡沫材料在包装领域的研究进展 [J]. 包装学报, 2023, 15(5): 69-77.

在包装领域,泡沫材料主要用于运输包装中的缓冲保护,以及冷链包装中的隔热保温<sup>[1]</sup>。传统塑料泡沫材料具有密度低、比表面积大、导热系数低、抗冲击性强等特点,在包装领域具有重要的地位。但大多数传统泡沫材料都是由石油基聚合物制成,如发泡聚乙烯(expanded polyethylene, EPE)、发泡聚苯乙烯(expanded polystyrene, EPS)、发泡聚丙烯(expanded polypropylene, EPP)、发泡聚氨酯(expanded polyurethane, EPU)<sup>[2]</sup>等,在环境中难以降解,不易回收利用,该类材料的过度使用会引发一系列石油化工能源危机及生态环境等问题<sup>[3-4]</sup>。

目前,可降解泡沫材料由于其优异的力学性能、良好的生物相容性、环境友好性及资源丰富等特点,被认为是一种最有希望替代石油基聚合物的材料。可降解泡沫材料主要包括可降解聚乳酸泡沫、淀粉基可降解泡沫、纳米纤维素基泡沫等。在众多天然材料中,

纳米纤维素凭借其来源广泛、可再生、可降解和生物相容性好等特点,在诸多领域成为研究热点<sup>[5]</sup>。采用纳米纤维素制备的可降解泡沫材料成为包装可持续发展的重要方向<sup>[6]</sup>。目前,多种方法制备的纳米纤维素基泡沫已显示出可与传统泡沫材料相竞争的性能。然而,由于缺乏高效、可量产的方法,目前纳米纤维素基泡沫材料的规模化应用仍受到限制。

本文首先讨论纳米纤维素的分类,以及常用的纳米纤维素制备方法。其次,着重介绍纳米纤维素基泡沫材料制造工艺中的湿泡沫制备与稳定过程以及干燥方法。然后,通过研究纳米纤维素基泡沫材料的缓冲性能和隔热性能,分析其在运输包装和冷链包装中的应用前景。最后,总结具有阻燃、抗菌、疏水等功能性纳米纤维素基泡沫材料的应用,并展望其在包装领域的发展前景,为未来研究提供建议和理论支持。

收稿日期: 2023-05-18

作者简介: 郝发义(1978-),男,河南周口人,上海理工大学讲师,主要研究方向为绿色包装材料、冷链包装,

E-mail: haofayi@usst.edu.com

## 1 纳米纤维素的分类与制备

纳米纤维素来源丰富,可以通过植物、动物及微生物提取,常见原料多为木材、秸秆、废纸等生物基原料。纳米纤维素的性质和几何形状取决于纤维素的来源和制备技术<sup>[7-8]</sup>。

### 1.1 纳米纤维素的分类

根据材料来源、制备方法以及纤维形态的不同,纳米纤维素可以分为纤维素纳米晶(cellulose nanocrystal, CNC)、纤维素纳米纤维(cellulose nanofibril, CNF)以及细菌纤维素(bacterial nanocellulose, BNC)三类<sup>[9]</sup>。

CNC 是指通过强酸水解纤维素原料得到具有纳米尺寸的刚性棒状结构的纤维素材料<sup>[10]</sup>。CNC 因其强力学性能以及较好的可持续性、生物相容性、生物降解性、亲水性而备受关注<sup>[11-12]</sup>。然而, CNC 表面存在大量的羟基,容易在有机相中发生团聚<sup>[9]</sup>,这限制了其在发泡材料领域的发展。CNF 则主要由机械方法制得,在制备过程中纤维素的无定形区通常不会被去除,因而其长径比较大,柔韧性较好<sup>[13]</sup>。BNC 通常由某种特定的细菌(如葡糖醋杆菌)通过生物诱导合成<sup>[9]</sup>。BNC 中由葡萄糖链组成的微纤丝相互缠绕构成三维纳米网状结构。因此, BNC 具有结晶度高、持水能力强、力学性能好、稳定性好等特点<sup>[14]</sup>。

在包装应用领域,制作泡沫材料常用的是 CNF。因为 CNF 不仅保留了纤维素的低密度、可再生性、生物降解性和生物相容性等特性,还具有纳米级效应和许多其它优异性能,如大比表面积、大长径比、高结晶度、高表面活性和良好的流变性<sup>[15]</sup>。CNF 不仅能够实现优异的发泡性能,而且可提高泡沫的稳定性<sup>[16]</sup>。因此, CNF 在制备纳米纤维素基泡沫材料过程中发挥重要作用。

### 1.2 纳米纤维素的制备

纳米纤维素的制备方法主要包括:机械法、化学法、化学法结合机械法和酶水解法等(如图 1 所示)。

#### 1.2.1 机械法

机械法制备纳米纤维素的途径可以分为以下几种:高压均质、研磨、微流化、冷冻粉碎、超声波等。A. Ottenhall 等<sup>[17]</sup>利用磨浆机对漂白硫酸盐纸浆进行 6 min 的机械研磨,得到纳米纤维素纤维的平均长度为 1.95 mm,平均直径为 29 μm。C. Antonini 等<sup>[18]</sup>先将干燥过的纤维素板切碎并在水中溶胀,随

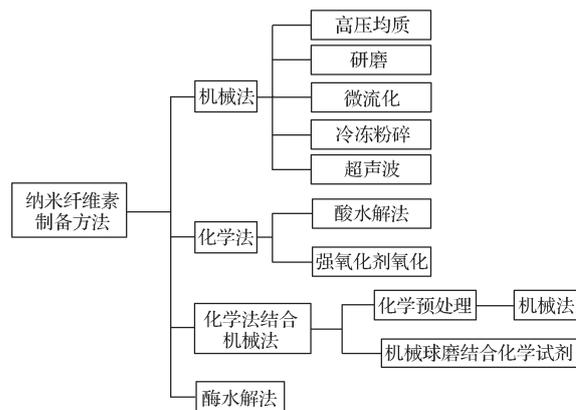


图 1 纳米纤维素的制备方法

Fig. 1 Preparation method of nanocellulose

后使用超细摩擦研磨机进行机械研磨,使得纤维素转变为直径低于 100 nm、比表面积约为 200 m<sup>2</sup>/g 的纳米纤维素。机械法制备纳米纤维素操作简单、成本低、对环境影响小,但是生产的纳米纤维素不能达到高原纤化和均匀性的要求。

#### 1.2.2 化学法

化学法主要利用酸或强氧化剂与纤维素的羟基发生酯化或氧化反应,制备纤维素纳米纤维<sup>[6]</sup>。M. Ghanadpour 等<sup>[19]</sup>首先将纸浆纤维分散在去离子水中,随后在连续搅拌下添加磷酸氢二铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)和尿素(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>),进行磷酸化处理,得到磷酸化纤维素纳米纤维。E. S. Ferreira 等<sup>[20]</sup>以桉树浆为原料,用硫酸在 40 ℃及氮气保护下搅拌水解 1 h,再将混合物离心 10 min 后,留下纳米纤维素。Ji H. 等<sup>[21]</sup>报道了利用柠檬酸水解甘蔗渣,在超声辅助下,成功分离出纳米纤维素。化学法虽然工艺成熟、产品优良、稳定性高,但是对反应条件要求较严格、对设备要求高、对环境会产生不利影响,而且酸和强氧化剂会过度破坏纤维素的非结晶区,导致产率较低<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.3 化学法结合机械法

化学法结合机械法可分为化学预处理结合机械分解两步法与化学机械一步法<sup>[6]</sup>。Hou Y. S. 等<sup>[16]</sup>以纸浆为纤维素原料,以次氯酸钠为氧化剂,以 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)和溴化钠为催化剂,在室温和 pH=10~11 的条件下反应 90 min,再经过均质化,制得纳米纤维素。F. Fneich 等<sup>[22]</sup>用无氯漂白和 TEMPO 氧化处理木浆,通过机械分解获得平均长度约为 300 nm、平均直径约为 2.5 nm 的纳米纤维素。N. T. Cervin 等<sup>[23]</sup>首先使用氯乙酸将未干燥

的亚硫酸盐针叶木浆羧甲基化, 随后使用乙酸和去离子水洗涤并沥干, 经高压均质后生产出纳米纤维素。S. Beluns 等<sup>[24]</sup>报道了使用氢氧化钠 (NaOH) 溶液对桦木粉和大麻茎进行碱处理, 以除去木质素、半纤维素和其它非纤维素物质, 然后经微流化处理, 在 50 °C 下干燥制得平均直径分别为 123 nm 和 70 nm 的木材和大麻纳米纤维素。Wang P. P. 等<sup>[25]</sup>将研磨后的木浆经硫酸水解, 制得纳米纤维素。O. Korhonen 等<sup>[26]</sup>在 82~88 °C 的环境下, 使用质量分数为 64% 的硫酸将纸浆水解 60 min 后, 再使用研磨机进行机械分解, 得到纳米纤维素。

#### 1.2.4 酶水解法

酶水解法是利用内切葡聚糖酶  $\beta$ - 葡萄糖苷酶、外切型纤维素酶等对纤维素进行选择性降解<sup>[6]</sup>。酶水解法作为酸水解法的环保替代, 其应用更加广泛。Huang S. C. 等<sup>[8]</sup>采用纤维素酶水解竹纤维的无定型区, 从竹浆中分离出直径约为 20  $\mu\text{m}$ , 平均长度为 0.4 mm 的纳米纤维素。Q. Tarrés 等<sup>[27]</sup>在比较 TEMPO 介导氧化和酶水解法生产纳米纤维素时, 将纤维素酶 Novozym 476 溶液与纸浆混合, 在搅拌下反应 4 h, 然后将温度升高至 80 °C 持续 30 min 来完成水解, 制得较大直径和较低原纤化的纳米纤维素。J. L. Sanchez-Salvador 等<sup>[28]</sup>在研究不同制备工艺对纳米纤维素的影响时, 采用酶水解法制备出长径比介于纯机械法和化学法之间的纳米纤维素。酶水解法条件温和、能耗低、环保, 但需要面临操作成本高、产量低、周期长的挑战<sup>[6]</sup>。

## 2 纳米纤维素基泡沫材料制备工艺

一般来说, 纳米纤维素基泡沫材料的制造工艺主要包括以下步骤: 纤维发泡、材料成型、脱水、干燥 (见图 2)<sup>[2, 29]</sup>。在泡沫形成后, 可通过重力或适度真空除去大部分水, 然后进行干燥处理, 但由于

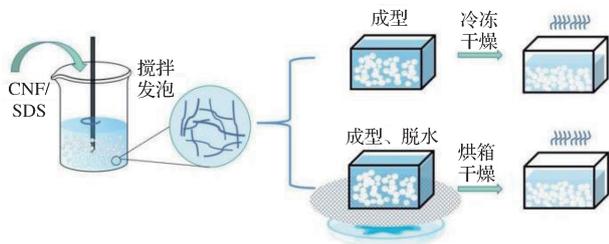


图 2 纳米纤维素基泡沫材料的制造工艺流程图

Fig. 2 Manufacturing process of nanocellulose-based foams

干燥方法不同, 脱水过程并非必须, 如在烘箱干燥前需经历脱水过程, 而采用冷冻干燥方法无需此过程。其中, 湿泡沫的制备与稳定和干燥工艺是整个工艺中的关键环节<sup>[30]</sup>。

### 2.1 湿泡沫制备与稳定

机械搅拌因其操作简单、对环境无污染, 是制备湿泡沫最常用的方法。纳米纤维素基泡沫材料在机械发泡过程中, 通常使用表面活性剂作为发泡剂<sup>[31-32]</sup>。表面活性剂能够在液体表面形成一层分子薄膜, 降低液体表面张力, 使得气泡在液体表面形成并稳定存在, 其对气泡的生长起着重要的作用。最常见的表面活性剂是十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS), 当 SDS 溶液受到机械搅拌或气体注入等外力作用时, SDS 分子在水中自主形成的胶束结构会被破坏, 其中的气体会被释放出来, 形成大量的气泡, 这些气泡由于表面张力的作用而保持稳定。A. Ottenhall<sup>[17]</sup>、O. N. Timofeev<sup>[29]</sup>、Wu M. Y.<sup>[33]</sup>等向纳米纤维素悬浮液中加入起泡能力优异且价格低的 SDS, 通过剧烈搅拌或摇动, 将空气引入到纳米纤维素分散体中, 产生足够气泡, 制得稳定性好的湿泡沫。

泡沫是一种易失稳体系, 在一定条件下易发生衰变, 即泡沫具有不稳定性。提高泡沫稳定性的方法除了添加表面活性剂外, 还有加入聚合物、疏水或亲水性纳米颗粒。当聚合物作为稳定剂加入时, 一些聚合物会与表面活性剂相互作用。当表面活性剂中的聚合物浓度达到临界聚集浓度时, 两种物质发生聚集并沉积在气泡界面上, 从而减慢气泡的排水和聚拢合并。同时, 聚合物由于自身的黏度, 在液膜表面将会发生“粒子架桥”反应, 包裹亲水或疏水纳米粒子并使其相互连接, 从而促进网络的形成, 增加气液界面的黏度<sup>[34]</sup>。Chen C. J.<sup>[35]</sup>、Wang R. L.<sup>[36]</sup>等向纳米纤维素悬浮液中加入阴离子表面活性剂 SDS, 经搅拌制得稳定性好的湿泡沫。N. T. Cervi 等<sup>[23]</sup>研究了以 NFC 为稳定剂, 可制备出具有良好力学性能的纤维素泡沫, 并提出 CNF 的存在可抵抗气泡体积的收缩和增长, 与表面活性剂为基础的体系相比, 显著增加了泡沫的生命周期和稳定性。

### 2.2 干燥工艺

#### 2.2.1 超临界干燥

超临界干燥 (supercritical drying, SCD) 是通过控制压力和温度, 使溶剂达到临界点, 完成液相至

超临界流体的转变<sup>[37]</sup>。超临界处理可以使液体缓慢地干燥,从而避免因毛细作用而产生塌陷。经超临界CO<sub>2</sub>干燥所得产品通常很轻、结构均匀、强度高、比表面积大。O. Korhonen等<sup>[26]</sup>采用超临界CO<sub>2</sub>干燥法制备纳米纤维素基泡沫材料时,在37℃下加压至5 MPa排出乙醇,然后将压力提高到8 MPa以超过CO<sub>2</sub>的临界点,溶解样品孔内剩余的乙醇。S. E. Fitzpatrick等<sup>[38]</sup>以超临界CO<sub>2</sub>干燥法生产密度为0.2 g/cm<sup>3</sup>和比表面积为113 m<sup>2</sup>/g的多孔材料。

超临界干燥通常需要进行大量化学处理(如溶解、凝胶化和溶剂交换),且需要苛刻的条件和特殊设备来适应真空、高温或高压环境,因此大规模生产受限<sup>[32,39]</sup>。

### 2.2.2 冷冻干燥

常用的制备发泡材料的方法还有冷冻干燥(freeze drying, FD)。将发泡后的纳米纤维素悬浮液冷冻,冰晶在纳米纤维素的包围下成核和生长,然后冰晶升华形成孔隙<sup>[18]</sup>。冷冻干燥会使材料具有非常低的密度、较厚的孔壁、较大的孔径以及较高的各向异性。F. Fneich等<sup>[22]</sup>将纳米纤维素湿泡沫在-80℃下进行24 h的超低温冷冻,然后在真空环境下制备纳米纤维素基泡沫材料。S. Beluns等<sup>[24]</sup>将纳米纤维素悬浮液在-60℃的温度和高真空环境下进行72 h的冷冻干燥,得到质轻、高孔隙率的纳米纤维素基泡沫材料。Wang P. P.等<sup>[25]</sup>在-20℃下将纳米纤维素基泡沫冷冻6 h后,转移到冷冻干燥机中干燥48 h,生产出超轻、超绝缘的高性能纳米纤维素基泡沫材料。B. Wicklein等<sup>[40]</sup>通过冷冻干燥制得质轻、隔热、阻燃的纳米纤维素基泡沫材料。

冷冻方法虽然技术发展成熟、产品质量好,但由于需要借助专业干燥机,且干燥周期较长,所以仍难通过此方法实现纳米纤维素基泡沫的规模化生产<sup>[32]</sup>。

### 2.2.3 烘箱干燥

烘箱干燥(oven drying, OD)是指在不需要加压或真空的条件下在烘箱里进行干燥。Hou Y. S.等<sup>[16]</sup>将湿泡沫自然滤水后,转移到60℃的烘箱中干燥6 h,然后在95℃下固化1 h后,得到纳米纤维素基泡沫材料。此材料表现出超低密度、高阻燃性、出色的隔热能力和优异的力学性能。A. Ottenhall等<sup>[17]</sup>先使用金属网模具将过量液体从纤维泡沫体中除去,将湿泡沫在室温环境下干燥12 h,随后在150℃下固化5 min。N. T. Cervin等<sup>[23]</sup>将纳米纤维素湿泡沫在60℃

的烘箱中干燥48 h后制得质轻、高孔隙率的纳米纤维素基泡沫材料。

烘箱干燥法不仅简单、能耗低,而且可以避免冷冻干燥或超临界干燥方法的复杂步骤和昂贵设施,为泡沫材料的干燥提供了切实可行的方法。但目前烘箱干燥所需时间较长,干燥效率有待进一步提升。

### 2.2.4 其他干燥工艺

除上述干燥工艺外,其他干燥方法,如热风冲击干燥、微波干燥、红外干燥以及组合干燥等均有报道。热风冲击干燥是指使用热空气作为介质的干燥法<sup>[29]</sup>,但是空气能穿透到的结构有限,而且产品外观可能会出现黄斑。微波干燥是一种快速的,内部加热的干燥方法。由于水分子和其他介电物质在微波电场里的振动,微波能转化为热能使水分蒸发。I. Hafez等<sup>[41]</sup>分三个阶段对脱水后纳米纤维素湿泡沫进行干燥:第一阶段微波的功率为360 W,水蒸气从湿材料内部迁移到表面,持续了1~3 min;第二阶段功率为600 W,水快速蒸发,这一阶段进行了1~3 min;第三阶段微波功率减少到360 W,这个过程需要1~2 min。O. N. Timofeev等<sup>[29]</sup>对比了冲击干燥、微波干燥和红外干燥,结果表明,微波干燥的干燥效率最高,可以大幅缩短干燥时间而且样品不容易变色。

## 3 纳米纤维素基泡沫材料在包装领域的应用

在包装行业,纳米纤维素基泡沫材料可用于运输过程中的缓冲保护和冷链包装的隔热保温。因此,泡沫材料的缓冲性能、隔热性能是影响其在包装应用领域的重要因素。

### 3.1 缓冲包装

泡沫材料因其良好的能量吸收特性和力学性能常作为缓冲材料,以防止内装产品受到损坏。在选择缓冲包装材料时,首先考虑的是发泡材料的冲击能量吸收能力<sup>[42]</sup>。表1为不同发泡材料的杨氏模量和能量吸收比较。

由表1可知,纳米纤维素基泡沫的比杨氏模量在6.7~100 MPa·cm<sup>3</sup>/g之间,比高相对分子质量聚氨酯(polyurethane, PU)泡沫的19 MPa·cm<sup>3</sup>/g更高,但低于低相对分子质量聚氨酯泡沫的192 MPa·cm<sup>3</sup>/g<sup>[45]</sup>。总的来说,纳米纤维素基泡沫材料的比模量与聚氨酯泡沫塑料的差别不大。

表 1 发泡材料的杨氏模量和能量吸收比较

Table 1 Comparison of Young's modulus and energy absorption of foaming materials

材 料	干燥方法	密度 / ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	杨氏模量 /MPa	比杨氏模量 /( $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ )	能量吸收 / ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )	参考文献
CNF(0.04 g/mL)	OD	0.151(0.004)	1.9(0.5)	12 (3)	354(5)	[20]
CNF(0.063 g/mL)	OD	0.178(0.007)	3.9(0.3)	24 (2)	377(20)	[20]
CNF	OD	0.02	1.1(0.3)	55	70(8)	[23]
CNF	FD	0.01	1.0	100		[18]
CNF	FD	0.0081	0.05	6.7		[43]
CNF	SCD	0.03	0.9	29	75	[44]
PU (高相对分子质量)		0.077	0.01463	19		[45]
PU (低相对分子质量)		0.068	13.056	192		[45]

注: 括号中的值表示标准差。

E. S. Ferreira 等<sup>[20]</sup> 分别采用质量浓度为 0.040 g/mL 和 0.063 g/mL 的 CNF 悬浮液制得两种泡沫材料, 并测试二者在压缩应变下的力学性能 (见图 3)。结果表明, 两种泡沫材料在压缩应变下具有良好的力学性能, 并具有较高的机械能吸收率, 可以达到  $377 \text{ kJ}/\text{m}^3$  和  $354 \text{ kJ}/\text{m}^3$ 。因此, 纳米纤维素基泡沫材料具有优异的能量吸收性能和力学性能, 可替代石油基泡沫作为缓冲包装材料。

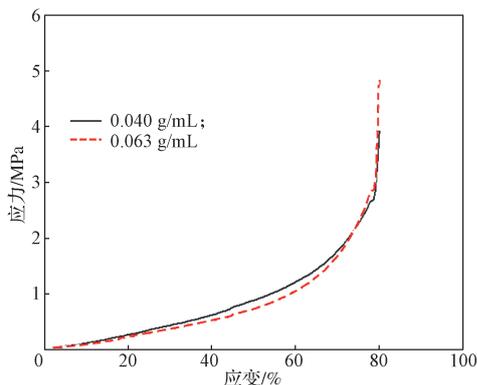


图 3 纳米纤维素基泡沫材料的应力 - 应变图

Fig. 3 Stress-strain diagram of nanocellulose-based foams

此外, 为了说明纳米纤维素基泡沫材料的整体优势, 使用雷达图对比其与传统 PE 泡沫的产品属性, 结果如图 4 所示。纳米纤维素基泡沫材料作为潜在的替代传统泡沫塑料的缓冲材料, 在成本竞争力、可回收性、可持续性、生物降解性和碳中和等方面都有绝对优势。图 5 展示了纳米纤维素基泡沫材料作为缓冲包装的应用实例。纳米纤维素基泡沫材料可根据不规则产品的形状, 制成与其相适应的泡沫缓冲包装, 把产品放在其中, 以保证精密仪器、易碎品和工艺品等物品的储运安全。

基于此, 纳米纤维素基缓冲泡沫材料具有密度

低、缓冲吸能性好、抗压强度高等特点, 在代替传统的泡沫塑料方面具有巨大的潜力和应用前景。

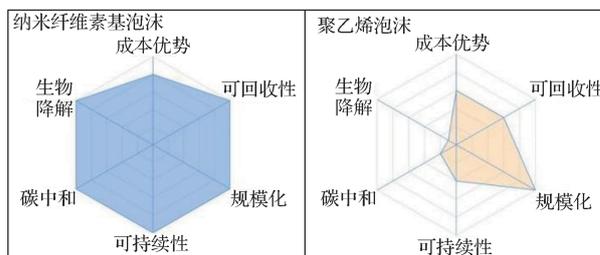


图 4 纳米纤维素基泡沫材料和聚乙烯泡沫塑料的雷达图

Fig. 4 Radar plots of nanocellulose-based foam materials and PE foam



图 5 纳米纤维素基泡沫作包装材料

Fig. 5 Nanocellulose-based foams as packaging materials

### 3.2 冷链包装

纳米纤维素基泡沫材料由于超高的孔隙率, 表现出超低的导热性能, 在冷链包装隔热方面具有广阔的应用前景。

表2 发泡材料的导热系数比较

Table 2 Comparison of thermal conductivity of foaming materials

材料	干燥主法	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	孔隙率/%	导热系数/(W·(m·K) <sup>-1</sup> )	参考文献
CNF	OD	0.012	99.0	0.049	[16]
CNF-GO-SEP		0.075	99.2	0.015	[26]
Cu-G-CNF	OD	0.040	97.0	0.050	[34]
CNF/chitosan	OD	0.060~0.120	98.1~99.7	0.030~0.040	[40]
EPS				0.030~0.040	[40]
PU		0.030~0.080		0.020~0.027	[47]
CNF	SCD		97.3	0.022~0.026	[48]
CNF	FD		99.7	0.018~0.029	[48]

纳米纤维素泡沫材料及传统泡沫材料的导热系数如表2所示。纳米纤维素基泡沫材料的导热系数在0.015~0.050 W/(m·K)之间,满足成为保温材料条件(保温材料一般是指导热系数小于或等于0.12 W/(m·K)的材料)。据报道,纳米纤维素基泡沫材料可通过与其他纳米多孔颗粒组合,进一步降低导热系数<sup>[46]</sup>。如由纳米纤维素、氧化石墨烯与黏土制成的复合材料的导热系数为0.015 W/(m·K)<sup>[26]</sup>,明显低于传统泡沫材料,如聚苯乙烯泡沫(0.030~0.040 W/(m·K))<sup>[40]</sup>和聚氨酯泡沫(0.020~0.027 W/(m·K))<sup>[48]</sup>。K. Sakai等<sup>[48]</sup>制备的纳米纤维素基泡沫材料的导热系数在0.018~0.029 W/(m·K)范围内,与聚氨酯泡沫的导热系数非常接近,且低于聚苯乙烯泡沫的。

近年来,开发的隔热、质轻、力学性能优异的纳米纤维素基泡沫材料有望取代商用的隔热材料,用于海鲜产品、生物制剂、乳制品等温度敏感性产品在冷链运输过程中的保鲜。

## 4 功能型纳米纤维素基泡沫材料

### 4.1 阻燃型

纳米纤维素基泡沫材料可通过添加阻燃剂,提高材料的阻燃性,以延缓燃烧、阻烟,甚至自熄。常使用的方法是使用无机粒子作为阻燃填料,例如氢氧化铝纳米粒子、氢氧化镁纳米颗粒、氧化石墨烯、蒙脱土、含硼材料(硼酸、硼酸锌和硼砂等)。Chen C. J.等<sup>[35]</sup>介绍了由石墨和Cu<sup>2+</sup>在燃烧时的协调作用,制备的石墨/纳米纤维素基泡沫材料具备阻燃性。B. Wicklei等<sup>[40]</sup>报道了纳米纤维素与硼酸、氧化石墨烯和海绵石黏土复合,可显著提高纳米纤维素基泡沫材料的阻燃性。Jiang S.等<sup>[49]</sup>提出通过海藻酸钠、硼酸和硼酸盐交联纳米纤维素,以制备低导热率、高柔韧性、阻燃纳米纤维素基泡沫材料的新策略。

### 4.2 抗菌型

纤维素本身没有抗菌性,通常需要与其他化合物结合赋予纳米纤维素基泡沫抗菌性<sup>[17]</sup>。据报道,壳聚糖、聚乙烯胺(polyvinylamine, PVAm)等阳离子聚合物可与带负电荷的细菌胞壁结合,并附着在细胞壁外,进而破坏细胞结构,使胞内物质渗漏,致细菌死亡。A. Ottenhall等<sup>[17]</sup>基于聚乙烯胺和壳聚糖的伯胺基具有良好的抗菌性,将其添加进泡沫,赋予纳米纤维素基泡沫材料良好的抗菌性。Wu M. Y.等<sup>[33]</sup>采用硼酸盐、壳聚糖和阳离子聚丙烯酰胺的协同作用,制备出具有较好抗菌性的发泡材料。

### 4.3 疏水型

现有的纳米纤维素泡沫材料存在高湿度环境中易失去弹性的缺陷,可通过添加疏水涂层或疏水剂来克服。Zheng C.等<sup>[50]</sup>为了提高纳米纤维素泡沫材料的疏水性,用桦树外皮提取的疏水物浸渍泡沫并干燥,改性后的泡沫具有较好的耐水性,在水中浸泡7 d后未发生崩解。C. Antonini等<sup>[18]</sup>为了证明纳米纤维素基泡沫材料在选择性疏水方面的潜在用途,使用烷基酮二聚体(alkylketenedymer, AKD)当疏水剂,制成了超疏水泡沫。

## 5 结语

迄今为止,制备纳米纤维素的主要方法是化学法结合机械法,使用发泡能力强且价格低的表面活性剂仍是常用的发泡方法。烘箱干燥由于无需复杂的工艺、高昂的设备、严苛的条件,具备实现规模量产的条件,将成为纳米纤维素基泡沫材料制备过程中比较有前景的干燥工艺。纳米纤维素基泡沫材料由于具有密度低、孔隙率高、导热系数低、缓冲性能好等优点,可作为可持续包装材料在运输包装和冷链包装领域替代传统石油基泡沫材料。此外,纳米纤维素基泡沫

材料在阻燃、抗菌、疏水等领域的应用也取得较大进展。但由于现阶段纳米纤维素制备工艺的复杂性和较高的成本, 以及生产干燥过程中较高的能耗和较长的生产周期<sup>[7]</sup>, 从经济和规模化生产的角度来看, 未来期待开发更加高效、节能、可持续的工艺路线, 来实现纳米纤维素基泡沫材料规模化应用。

#### 参考文献:

- [1] HASSAN M M, TUCKER N, LE GUEN M J. Thermal, Mechanical and Viscoelastic Properties of Citric Acid-Crosslinked Starch/Cellulose Composite Foams[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 230: 115675.
- [2] LIAO J M, LUAN P C, ZHANG Y X, et al. A Lightweight, Biodegradable, and Recyclable Cellulose-Based Bio-Foam with Good Mechanical Strength and Water Stability[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107788.
- [3] JIAO X C, ZHENG K, CHEN Q X, et al. Photocatalytic Conversion of Waste Plastics into C<sub>2</sub> Fuels Under Simulated Natural Environment Conditions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(36): 15497-15501.
- [4] CHEN L, WANG S H, WANG S S, et al. Scalable Production of Biodegradable, Recyclable, Sustainable Cellulose-Mineral Foams via Coordination Interaction Assisted Ambient Drying[J]. ACS Nano, 2022, 16(10): 16414-16425.
- [5] WANG S, LU A, ZHANG L N. Recent Advances in Regenerated Cellulose Materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 169-206.
- [6] 陈倩茜, 常春雨. 纤维素纳米纤维在食品包装领域的研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(23): 1-8.  
CHEN Qianqian, CHANG Chunyu. Research Progress of Cellulose Nanofibers in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(23): 1-8.
- [7] KARGARZADEH H, HUANG J, LIN N, et al. Recent Developments in Nanocellulose-Based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 87: 197-227.
- [8] HUANG S C, WANG X Y, ZHANG Y, et al. Cellulose Nanofibers/Polyvinyl Alcohol Blends as an Efficient Coating to Improve the Hydrophobic and Oleophobic Properties of Paper[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 16148.
- [9] 许凯瑞, 宫庆华, 周国伟. 纳米纤维素的分类制备及其在电化学应用中的研究进展[J]. 高分子通报, 2020(10): 12-20.  
XU Kairui, GONG Qinghua, ZHOU Guowei. Progress on Preparation of Nanocelluloses and Its Applications in Electrochemistry[J]. Polymer Bulletin, 2020(10): 12-20.
- [10] LONG W, OUYANG H, HU X, et al. State-of-Art Review on Preparation, Surface Functionalization and Biomedical Applications of Cellulose Nanocrystals-Based Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 186: 591-615.
- [11] ZHANG H, CHEN Y, WANG S S, et al. Extraction and Comparison of Cellulose Nanocrystals from Lemon (Citrus Limon) Seeds Using Sulfuric Acid Hydrolysis and Oxidation Methods[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 238: 116180.
- [12] HUANG S T, LIU X H, CHANG C Y, et al. Recent Developments and Prospective Food-Related Applications of Cellulose Nanocrystals: A Review[J]. Cellulose, 2020, 27(6): 2991-3011.
- [13] MISHRA R K, SABU A, TIWARI S K. Materials Chemistry and the Futurist Eco-Friendly Applications of Nanocellulose: Status and Prospect[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018, 22(8): 949-978.
- [14] CHEN Y M, ZHANG L, YANG Y, et al. Recent Progress on Nanocellulose Aerogels: Preparation, Modification, Composite Fabrication, Applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): e2005569.
- [15] SUN Y, CHU Y L, WU W B, et al. Nanocellulose-Based Lightweight Porous Materials: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117489.
- [16] HOU Y S, LIAO J M, HUANG L Y, et al. Plant Bio-Inspired Laminar Cellulose-Based Foam with Flame Retardant, Thermal Insulation and Excellent Mechanical Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(3): 1138-1147.
- [17] OTTENHALL A, SEPPÄNEN T, EK M. Water-Stable Cellulose Fiber Foam with Antimicrobial Properties for Bio Based Low-Density Materials[J]. Cellulose, 2018, 25(4): 2599-2613.
- [18] ANTONINI C, WU T T, ZIMMERMANN T, et al. Ultra-Porous Nanocellulose Foams: A Facile and Scalable Fabrication Approach[J]. Nanomaterials, 2019, 9(8): 1142.
- [19] GHANADPOUR M, WICKLEIN B, CAROSIO F, et al. All-Natural and Highly Flame-Resistant Freeze-Cast Foams Based on Phosphorylated Cellulose Nanofibrils[J]. Nanoscale, 2018, 10(8): 4085-4095.

- [20] FERREIRA E S, REZENDE C A. Simple Preparation of Cellulosic Lightweight Materials from Eucalyptus Pulp[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 14365–14373.
- [21] JI H, XIANG Z Y, QI H S, et al. Strategy Towards One-Step Preparation of Carboxylic Cellulose Nanocrystals and Nanofibrils with High Yield, Carboxylation and Highly Stable Dispersibility Using Innocuous Citric Acid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(8): 1956–1964.
- [22] FNEICH F, VILLE J, SEANTIER B, et al. Nanocellulose-Based Foam Morphological, Mechanical and Thermal Properties in Relation to Hydrogel Precursor Structure and Rheology[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 253: 117233.
- [23] CERVIN N T, ANDERSSON L, NG J B S, et al. Lightweight and Strong Cellulose Materials Made from Aqueous Foams Stabilized by Nanofibrillated Cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2013, 14(2): 503–511.
- [24] BELUNS S, GAIDUKOV S, PLATNIEKS O, et al. From Wood and Hemp Biomass Wastes to Sustainable Nanocellulose Foams[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 170: 113780.
- [25] WANG P P, ALIHEIDARI N, ZHANG X, et al. Strong Ultralight Foams Based on Nanocrystalline Cellulose for High-Performance Insulation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 218: 103–111.
- [26] KORHONEN O, BUDTOVA T. All-Cellulose Composite Aerogels and Cryogels[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 137: 106027.
- [27] TARRÉS Q, BOUFI S, MUTJÉ P, et al. Enzymatically Hydrolyzed and TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers for the Production of Nanopapers: Morphological, Optical, Thermal and Mechanical Properties[J]. *Cellulose*, 2017, 24(9): 3943–3954.
- [28] SANCHEZ-SALVADOR J L, CAMPANO C, BALEA A, et al. Critical Comparison of the Properties of Cellulose Nanofibers Produced from Softwood and Hardwood Through Enzymatic, Chemical and Mechanical Processes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 220–230.
- [29] TIMOFEEV O N, JETSU P, KERÄNEN J T. Drying of Thick Foam Formed Mats Comprising Chemithermomechanical Pulp Fibers[J]. *BioResources*, 2022, 17(2): 2547–2562.
- [30] HJELT T, KETOJA J A, KIISKINEN H, et al. Foam Forming of Fiber Products: A Review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2022, 43(10): 1462–1497.
- [31] TARDY B L, YOKOTA S, AGO M, et al. Nanocellulose-Surfactant Interactions[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2017, 29: 57–67.
- [32] LIU Y, LU P, XIAO H N, et al. Novel Aqueous Spongy Foams Made of Three-Dimensionally Dispersed Wood-Fiber: Entrapment and Stabilization with NFC/MFC Within Capillary Foams[J]. *Cellulose*, 2017, 24(1): 241–251.
- [33] WU M Y, YU G, CHEN W, et al. A Pulp Foam with Highly Improved Physical Strength, Fire-Resistance and Antibiosis by Incorporation of Chitosan and CPAM[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118963.
- [34] QIN C N, YAO M Z, LIU Y, et al. MFC/NFC-Based Foam/Aerogel for Production of Porous Materials: Preparation, Properties and Applications[J]. *Materials*, 2020, 13(23): 5568.
- [35] CHEN C J, ZHOU Y B, XIE W Q, et al. Lightweight, Thermally Insulating, Fire-Proof Graphite-Cellulose Foam[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(6): 2204219.
- [36] WANG R L, CHEN C J, PANG Z Q, et al. Fabrication of Cellulose-Graphite Foam via Ion Cross-Linking and Ambient-Drying[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(10): 3931–3938.
- [37] DARPENTIGNY C, NONGLATON G, BRAS J, et al. Highly Absorbent Cellulose Nanofibrils Aerogels Prepared by Supercritical Drying[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 229: 115560.
- [38] FITZPATRICK S E, DEB-CHOUDHURY S, RANFORD S, et al. Canola Protein Aerogels via Salt-Induced Gelation and Supercritical Carbon Dioxide Drying[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 168: 111126.
- [39] FERREIRA E S, REZENDE C A, CRANSTON E D. Fundamentals of Cellulose Lightweight Materials: Bio-Based Assemblies with Tailored Properties[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(10): 3542–3568.
- [40] WICKLEIN B, KOCJAN A, SALAZAR-ALVAREZ G, et al. Thermally Insulating and Fire-Retardant Lightweight Anisotropic Foams Based on Nanocellulose and Graphene Oxide[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 277–283.
- [41] HAFEZ I, TAJVIDI M. Comprehensive Insight into Foams Made of Thermomechanical Pulp Fibers and Cellulose Nanofibrils via Microwave Radiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(30):

- 10113–10122.
- [42] NECHITA P, NĂSTAC S M. Overview on Foam Forming Cellulose Materials for Cushioning Packaging Applications[J]. *Polymers*, 2022, 14(10): 1963.
- [43] JIANG F, HSIEH Y L. Amphiphilic Superabsorbent Cellulose Nanofibril Aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6337–6342.
- [44] KOBAYASHI Y, SAITO T, ISOGAI A. Aerogels with 3D Ordered Nanofiber Skeletons of Liquid-Crystalline Nanocellulose Derivatives as Tough and Transparent Insulators[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(39): 10394–10397.
- [45] SEHAQUI H, ZHOU Q, BERGLUND L A. High-Porosity Aerogels of High Specific Surface Area Prepared from Nanofibrillated Cellulose (NFC)[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(13): 1593–1599.
- [46] KASHIWAGI T, DU F M, DOUGLAS J F, et al. Nanoparticle Networks Reduce the Flammability of Polymer Nanocomposites[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(12): 928–933.
- [47] PAPADOPOULOS A M. State of the Art in Thermal Insulation Materials and Aims for Future Developments[J]. *Energy and Buildings*, 2005, 37(1): 77–86.
- [48] SAKAI K, KOBAYASHI Y, SAITO T, et al. Partitioned Airls at Microscale and Nanoscale: Thermal Diffusivity in Ultrahigh Porosity Solids of Nanocellulose[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20434.
- [49] JIANG S, ZHANG M L, LI M M, et al. Cellulose-Based Composite Thermal-Insulating Foams Toward Eco-Friendly, Flexible and Flame-Retardant[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118544.
- [50] ZHENG C, LI D F, OTTENHALL A, et al. Cellulose Fiber Based Fungal and Water Resistant Insulation Materials[J]. *Holzforschung*, 2017, 71(7/8): 633–639.

(责任编辑: 李玉华)

## Research Progress of Nanocellulose-Based Foams in Packaging Field

HAO Fayi, ZHANG Zicong, HU Dan

(College of Communication and Art Design, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** Nanocellulose, as a natural and degradable material, has excellent mechanical properties, high specific surface area, large aspect ratio and other characteristics. In order to study the application of nanocellulose-based foam materials in packaging field, different manufacturing methods of nanocellulose foam materials in recent years and their advances in cushioning, heat insulation, flame retardant, antimicrobial and hydrophobic properties were reviewed. It was indicated that great progress has been made in the fields of nanocellulose preparation, foaming process and foam drying. However, there are still some problems to be solved in the scale production of nanocellulose-based foams due to the complexity of nanocellulose production process and the high energy consumption and long drying time. Moreover, the key performance index of nanocellulose-based foams as packaging materials still needs further improvement. The research progress of nanocellulose-based foams in packaging field was reviewed with the purpose of providing theoretical support for the development of sustainable packaging materials.

**Keywords:** nanocellulose; degradable foam; drying method; packaging