氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合膜的制备及性能

王保营¹,马发来²,康星雅¹,李琛琳¹,孙铭悦¹,张岩¹ (1.河南牧业经济学院,郑州 450046; 2.郑州黄金叶实业总公司,郑州 450000)

摘要:目的 制备氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合膜,并探索交联改性对壳聚糖复合薄膜性能的影响。 方法 首先采用高碘酸钠氧化法对微晶纤维素进行氧化处理,制备氧化微晶纤维素,再通过溶液共混流 延法制备不同质量分数(0%、1%、3%、5%、7%、9%)的氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合薄膜。通过 对复合薄膜组分、形貌、力学性能、光学性能、热稳定性及阻隔性能的表征,考察不同含量的氧化微晶 纤维素对壳聚糖薄膜各性能的影响。结果 氧化微晶纤维素表面的醛基能与壳聚糖中的氨基发生交联反 应,氧化微晶纤维素的加入可以改善壳聚糖薄膜的拉伸强度和断裂伸长率,复合薄膜的拉伸强度和断裂 伸长率最大分别达到了 43.07 MPa 和 19.42%;随着氧化微晶纤维素含量的增大,复合薄膜的紫外屏蔽 性能增强,水蒸气透过系数增高,但热稳定性未见明显变化。结论 采用氧化微晶纤维素交联改性壳聚 糖可以有效改善壳聚糖薄膜的力学性能和紫外屏蔽性能,有助于进一步扩大其包装应用范围。 关键词:壳聚糖;氧化微晶纤维素;交联反应;紫外屏蔽性;复合薄膜 中图分类号:TB484.6 文献标识码:A 文章编号:1001-3563(2023)13-0027-08 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.13.004

Preparation and Properties of Oxidized Microcrystalline Cellulose Cross-linked Chitosan Composite Films

WANG Bao-ying¹, MA Fa-lai², KANG Xing-ya¹, LI Chen-lin¹, SUN Ming-yue¹, ZHANG Yan¹

Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China;
 Zhengzhou Golden Leaves Industrial Company, Zhengzhou 450000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare oxidized microcrystalline cellulose (OMCC) cross-linked chitosan composite films and explore the effects of cross-linking on the properties of chitosan composite films. Microcrystalline cellulose (MCC) was oxidized with sodium periodate to prepare OMCC. Then, composite films with different concentrations of OMCC (0%, 1%, 3%, 5%, 7% and 9%) were successfully fabricated through solution casting method. By characterizing the composite films, the effect of different OMCC concentrations on the properties of composite films was investigated. The aldehyde groups on the surface of OMCC were cross-linked with the amino groups of chitosan. The addition of OMCC increased the tensile strength and elongation at break of chitosan films, which reached up to 43.07 MPa and 19.42% respectively. With the increase of the OMCC, the UV-blocking properties and water vapor permeability of the films were improved, while the thermal stability was almost unaffected. The OMCC cross-linked chitosan can enhance the me-

收稿日期: 2022-11-03

基金项目:河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(222102110065,222102110111);河南省高等学校重点科研项 目(22A430023);河南牧业经济学院重点学科建设项目(XJXK202203)

作者简介:王保营(1985—),男,博士,讲师,主要研究方向为功能包装复合薄膜。

通信作者:张岩(1972-),女,博士,教授,主要研究方向为功能包装复合材料及食品安全。

chanical properties and UV-blocking properties of chitosan film, which is beneficial to broadening its application in packaging field.

KEY WORDS: chitosan; oxidized microcrystalline cellulose; cross-linked; UV-blocking property; composite film

绿色可降解包装材料的开发对减少塑料污染,实 现"碳达峰碳中和"具有重要意义。壳聚糖作为一种天 然碱性多糖,分子链上含有氨基,其独特的分子结构, 以及来源广泛、绿色可降解、生物相容性好和具有抑 菌性等优点,使其作为绿色包装材料在食品、化妆品、 医药等领域具有广泛的应用[1-2]。但纯壳聚糖用作包装 材料时,其力学强度低、较脆,这在一定程度上限制了 其应用^[3]。为改善壳聚糖材料的力学性能,人们常用大 分子交联的方法对其进行交联改性[45]。特别是近年来, 采用氧化纤维素作为交联剂,基于席夫碱反应的原理, 利用壳聚糖分子上的氨基与氧化纤维素中的醛基进 行交联反应,因其具有制备方便、低毒高效等特点, 在壳聚糖的交联改性中得到了广泛研究^[6-7]。如 Tian 等^[8]采用氧化纳米纤维素交联壳聚糖,发现添加质量 分数为 5%的氧化纤维素使壳聚糖薄膜的力学性能提 高了 43.9%,并且还提高了壳聚糖的耐酸性。Ruan 等^[9]制备了水溶性的氧化纤维素并用于交联壳聚糖, 交联后壳聚糖薄膜的力学性能明显提升,且相应的交 联壳聚糖涂层对柑橘表现出更好的保鲜效果。

微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, MCC) 是由天然纤维素经稀酸水解而得的纤维素衍生物,除 具有纤维素材料的天然、无毒、可再生等优点外,微 晶纤维素的廉价易得及可工业化生产为其工业应用奠 定了良好的基础^[10]。将微晶纤维素作为增强材料,用于 壳聚糖的增强改性,也引起了研究者的关注^[11-12]。如 Huang 等^[13]利用表面修饰氨基的微晶纤维素增强改 性壳聚糖薄膜,使得其力学强度提高了97.6%。另外, 将微晶纤维素进行氧化处理,制成氧化微晶纤维素 (Oxidized Microcrystalline Cellulose, OMCC), 可用 于交联改性壳聚糖,如 Zhao 等^[14]将氧化微晶纤维素 与壳聚糖交联发泡,制备了氧化微晶纤维素交联壳聚 糖多孔凝胶,该凝胶表现出了良好的吸水率和稳定 性。鉴于氧化微晶纤维素与其他氧化纤维素相似,表 面富含醛基等功能基,其作为交联剂,在交联改性壳 聚糖方面的研究正日益受到重视[15]。

本研究首先采用高碘酸钠氧化法对微晶纤维素 进行氧化,在微晶纤维素的表面引入醛基,以制备氧 化微晶纤维素,进而利用席夫碱缩合反应将氧化微晶 纤维素与壳聚糖进行共混交联。然后进一步通过溶液 流延的方式制备了氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合 膜,通过对交联复合膜的阻隔性能、光学性能、力学 性能等各性能的表征,探索氧化微晶纤维素交联改性 对壳聚糖复合薄膜性能的影响。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:壳聚糖,脱乙酰度≥95%,上海麦克 林生化科技有限公司;微晶纤维素,分析纯,天津市 光复精细化工研究所;乙酸,氢氧化钠,乙二醇,均 为分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;高碘酸钠, 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸, 分析纯,烟台市双双化工有限公司。

主要仪器: JA2003N 电子天平,上海佑科仪器仪 表有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; JJ-1 增力电动搅拌 器,常州翔天实验仪器厂; DHG-2150B 电热恒温鼓 风干燥箱,郑州生元仪器有限公司; Nicolet iS10 傅 里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司; APD 2000PRO X-射线衍射仪,意大利 GNR 分析仪器公司; WGT-S 透光率/雾度测定仪,上海申 光仪器仪表有限公司; TU-1901 紫外可见分光光度 计,北京普析通用仪器有限公司; STA-2500 同步热 分析仪,耐驰科学仪器商贸有限公司; CHY-C2A 测 厚仪、XLW 智能电子拉力试验机及 W3/031 水蒸气透 过率测试仪,济南兰光机电技术有限公司。

1.2 方法

氧化微晶纤维素和交联壳聚糖复合膜的制备过 程如图1所示,具体步骤如下。

1.2.1 微晶纤维素的氧化

1)微晶纤维素预处理。称取 5.0 g 微晶纤维素, 加入 100 mL 质量分数为 15%的氢氧化钠溶液中,将 溶液在 60 ℃水浴条件下,进行磁力搅拌 2 h,然后进 行抽滤,并用去离子水洗涤 3~4 次,再将粉末在 40 ℃ 烘干后,研磨过筛,得到预处理的微晶纤维素粉。

2)微晶纤维素的氧化。在 500 mL 烧杯中依次加 入 350 mL 蒸馏水、4 g 高碘酸钠,并用质量分数为 20%的硫酸溶液调至 pH=6,再加入 2 g 预处理的微晶纤 维素,并对反应烧杯进行避光处理,在 40 ℃水浴条件下,磁力搅拌 4 h。反应完毕后,将 20 mL 浓度为 0.2 mol/L 的乙二醇加入溶液中,继续搅拌 30 min,除去未反应 的高碘酸钠。然后将溶液进行抽滤,并将产物用去离 子水洗涤 3~4 次,再在 40 ℃烘干后,研磨过筛,即 制得氧化微晶纤维素。



图1 复合薄膜制备示意图 Fig.1 Schematic diagram for the preparation process of composite films

1.2.2 氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合膜的制备

将不同质量分数的氧化微晶纤维素(0%、1%、 3%、5%、7%、9%)加入到100 mL质量分数为3% 的壳聚糖乙酸溶液中;在60 ℃水浴条件下机械搅拌 2 h,混合均匀后,静置消泡。然后将混合液在玻璃 板上流延成膜,在室温下干燥后揭膜,将制得的复合 膜保存于相对湿度为50%的恒温恒湿箱中备用。

1.2.3 复合薄膜表征及性能测试

1.2.3.1 红外光谱测试

利用傅里叶变换红外光谱仪对各复合薄膜的组分 进行分析。将样品在红外干燥箱中烘干后,采用溴化钾 压片法进行测试,测量扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次。

1.2.3.2 X-射线衍射分析

使用 X-射线衍射仪对样品的结晶性能进行分析。将微晶纤维素粉或裁成 2 cm×2 cm 的复合薄膜样品。放置在石英样品板上,采用 Cu 靶,设置工作电压为 40 kV,扫描角度范围为 3°~50°,扫描速度为 2(°)/min。

1.2.3.3 力学性能测试

采用智能电子拉力试验机测试各复合薄膜的拉伸 强度和断裂伸长率。将各复合薄膜裁成 10 cm×1.0 cm 的样条,设置标距为 50 mm,拉伸速度为 100 mm/min, 每个膜样测试 10 次,实验结果取平均值。

1.2.3.4 透光率/雾度测试

采用透光率/雾度测定仪对样品进行测量。选取 表面平整、无划痕的复合薄膜,放入仪器夹具内,每 张薄膜测试 10 次取平均值。 1.2.3.5 紫外光谱测试

利用紫外分光光度计, 裁取 0.6 cm×5 cm 的薄膜 试样,将试样放置于石英比色皿中,进行光谱扫描, 其扫描波长范围为 200~900 nm。

1.2.3.6 热稳定性测试

使用同步热分析仪分析测试薄膜样品的热稳定性。称量 7.0 mg 左右的样品放在氧化铝坩埚中,在 氮气环境下,以 10 ℃/min 的升温速率,测量样品在 20~550 ℃范围内的质量变化。

1.2.3.7 水蒸气透过率测试

采用水蒸气透过率测试仪,选取表面平整、厚度 均匀、无划痕的复合薄膜,裁剪成直径为 7.5 cm 的 圆形试样,每种薄膜取样 3 张,并将其在 25 ℃、相 对湿度为 50%的环境下平衡 48 h 后,利用减重法测 定复合薄膜的水蒸气透过率。

1.2.3.8 复合薄膜的微观形貌表征

采用光学显微镜拍摄各复合薄膜的微观形貌图像,选取表面无杂质、无划痕和气泡的复合薄膜,裁 剪为 2 cm×6 cm 的长方形样条,将其放在载玻片上进 行观察和拍照,放大倍数约为 120 倍。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

图 2 是微晶纤维素、氧化微晶纤维素及各复合薄膜的红外光谱图。对比微晶纤维素和氧化微晶纤维素 的红外光谱可知,氧化微晶纤维素在 1 731 cm⁻¹处出现 了新的吸收峰,这对应于醛基中的 C=O 吸收峰^[9,16],

表明经高碘酸钠氧化后,微晶纤维素表面出现了醛 基,成功生成了氧化微晶纤维素。由纯壳聚糖薄膜和 氧化微晶纤维素交联壳聚糖复合薄膜的红外光谱可 以发现,各薄膜在3436 cm⁻¹处出现吸收峰,即为壳 聚糖中氢键缔合的O-H和N-H的伸缩振动吸收峰。 壳聚糖纯膜还在1640 cm⁻¹和1570 cm⁻¹出现其羰基 伸缩吸收峰和酰胺键吸收峰^[12],而在加入氧化微晶纤 维素后,复合薄膜在 1 736 cm⁻¹ 左右出现了新的吸收 峰,这应该是氧化微晶纤维素中的 C=O 键导致的。更 重要的是,复合薄膜中壳聚糖在1640~1570 cm⁻¹处的 吸收峰变的更加尖锐,在1626 cm⁻¹ 附近形成一个尖 峰,这可能与壳聚糖中1570 cm⁻¹处酰胺键的吸收逐 渐增强有关。这是由于氧化微晶纤维素中的醛基与壳 聚糖中的氨基能发生缩合反应生成酰胺键,从而导致 酰胺键的吸收峰逐渐增强,证明了氧化微晶纤维素与 壳聚糖发生了交联反应[17]。



图 2 微晶纤维素、氧化微晶纤维素、 纯壳聚糖薄膜及各复合薄膜的红外光谱 Fig.2 Infrared spectrum of MCC, OMCC, chitosan film and different composite films

2.2 X-射线衍射分析

微晶纤维素、氧化微晶纤维素、纯壳聚糖膜及各 复合薄膜的 X-射线衍射图谱如图 3 所示。微晶纤维 素在 2θ 分别为 14.7°、16.4°和 22.5°时出现纤维素 I 型结构衍射峰,分别对应为 1-10、110 和 200 晶面^[18]。 与微晶纤维素的衍射峰相比,氧化微晶纤维素可以明 显看出在 2θ 为 11.9°、20.1°、21.9°处出现衍射峰, 这是纤维素II型结构的典型衍射峰^[19]。这表明高碘酸 钠的氧化处理部分破坏了微晶纤维素的晶态结构,使 其晶型发生了改变,这可能是由于在氧化过程中的碱 处理造成的。在纯壳聚糖膜及添加不同质量分数氧化 微晶纤维素的复合薄膜的 X-射线衍射图谱中,纯壳 聚糖膜在 2θ 分别为 8.4°、11.6°、18.5°时出现衍射峰, 表明壳聚糖为半结晶结构^[8]。各复合薄膜中,在 2θ 为 11.6°和 18.5°的衍射峰位置变化不大,但在 2θ 为 8.4°的衍射峰出现了减弱,表明氧化微晶纤维素与壳 聚糖间存在一定的相互作用。与此同时,在 2θ 为 22.6° 处出现了氧化微晶纤维素的衍射峰,证实了氧化微晶 纤维素的存在,也说明了复合薄膜中氧化微晶纤维素 的晶态结构未发生明显的改变^[20]。



2.3 复合薄膜的力学性能分析

不同质量分数的氧化微晶纤维素对复合薄膜拉伸强度和最大断裂伸长率的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着氧化微晶纤维素含量的增加,复合薄膜的拉伸强度和最大断裂伸长率均呈现先增加后减小的变化趋势。壳聚糖纯膜的拉伸强度为 41.61 MPa,最



大断裂伸长率为 15.98%。氧化微晶纤维素的加入提高了复合薄膜的最大断裂伸长率,其最大值达到了 19.42%。当氧化微晶纤维素的质量分数为 3%时,复合薄膜的拉伸强度达到了最大值,为 43.07 MPa。这可能是由于氧化微晶纤维素中的醛基与壳聚糖之间 发生了交联反应,增大了氧化微晶纤维素和壳聚糖之间的相互作用力,从而提高了薄膜的拉伸强度^[21]。但当氧化微晶纤维素的质量分数在 3%以上时,复合薄膜的拉伸强度和最大断裂伸长率逐渐下降,这可能是由于氧化微晶纤维素的颗粒尺寸较大,复合薄膜中高含量的氧化微晶纤维素发生了团聚或分散不均导致的^[13]。

2.4 复合薄膜的透光率/雾度分析

不同复合薄膜的透光率和雾度测试结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,氧化微晶纤维素的质量分数 对复合薄膜的透光率影响不大,它们的透光率均在 91%左右,但随着氧化微晶纤维素质量分数的增加, 复合薄膜的雾度逐渐增大,纯壳聚糖薄膜的雾度为 1.77%。当氧化微晶纤维素质量分数为 9%时,复合薄 膜的雾度达到了 34.19%。这表明氧化微晶纤维素虽 不影响光线的透过,但当光线穿过的时候,会使部分 光线发生散射,从而导致复合薄膜的雾度有所上升。



2.5 复合薄膜的紫外光谱分析

图 6 为壳聚糖纯膜和氧化微晶纤维素交联壳聚 糖复合膜的紫外光谱测试结果。从图 6 中可以看出, 随着氧化微晶纤维素质量分数的增加,复合薄膜的紫 外光透过率逐渐减弱。壳聚糖纯膜在 300 nm 处的紫 外光透过率为 43.5%。当氧化微晶纤维素的质量分数 为 9%时,复合薄膜 300 nm 处的紫外光透过率降低到 了 15.9%,降低了约 63%,表明复合薄膜具有更好的 紫外光屏蔽性能。这主要是因为氧化微晶纤维素加入 壳聚糖薄膜后,其颗粒能使光发生散射或反射^[13,22], 且氧化微晶纤维素中的C=O双键也具有一定的紫外 吸收能力,最终使得复合薄膜具有更好的紫外屏蔽 性能^[23]。



2.6 复合薄膜的热稳定性分析

图 7 为纯壳聚糖薄膜及不同质量分数氧化微晶 纤维素交联壳聚糖复合薄膜的热重曲线。从图 7 中可 看出,复合薄膜的热降解过程主要表现为 3 个阶段。 第 1 阶段发生在 25~160 ℃,薄膜的质量损失率约为 4%,该过程中的微小质量损失对应于复合薄膜表面 的水分子或残留乙酸分子的挥发;第 2 阶段在 160~330 ℃,质量损失率约为 43%,该阶段对应于壳 聚糖分子主链的分解断裂,从而导致较大的质量损失; 第 3 阶段在 330 ℃以上直至测试的最终温度 550 ℃,



质量损失约为 12%, 主要是分解后残余物的进一步碳 化^[24]。各复合薄膜的最大热分解温度与纯壳聚糖膜的 最大热分解温度相比, 并没有发生明显的变化, 这表 明氧化微晶纤维素的加入, 对复合薄膜热稳定性的影 响不大。

2.7 复合薄膜的阻隔性能分析

氧化微晶纤维素添加量对壳聚糖复合薄膜水蒸 气透过系数的影响如图 8 所示,壳聚糖纯膜的水蒸气 透过系数为 1.02×10⁻¹² g·cm/(cm²·s·Pa)。随着氧化微 晶纤维素的质量分数从 0%增加至 5%,复合膜的水蒸 气透过系数逐渐增加,当氧化微晶纤维素的质量分数 为 5%时达到最大值,为 2.02×10⁻¹² g·cm/(cm²·s·Pa)。 这可能是由于氧化微晶纤维素颗粒尺寸较大,在壳聚 糖基体中产生了能使水分子通过的界面空隙,导致单 位时间内通过的水蒸气分子增加^[25]。当氧化微晶纤维 素的添加量继续从 5%增加至 9%时,复合膜的水蒸气 透过系数出现了降低。这可能是由于氧化微晶纤维素 在复合薄膜中发生了团聚,使得复合膜的水蒸气透过 系数发生了降低。

2.8 复合薄膜的形貌分析

图 9 为壳聚糖纯膜和各壳聚糖复合膜的微观形 貌图片。由图 9 可以看出,壳聚糖纯膜表面光滑平整, 均匀致密。当添加氧化微晶纤维素后,复合薄膜表面 能明显观察到氧化微晶纤维素的颗粒,其大小在 50~150 μm,且当氧化微晶纤维素质量分数低于 3% 时,其在薄膜表面分散较为均匀,说明氧化微晶纤维 素与壳聚糖具有良好的相容性。但随着氧化微晶纤维 素含量的增加,复合膜表面的粗糙程度逐渐增大,同 时,当氧化微晶纤维素的质量分数在 5%以上时,发 生了明显的团聚现象,这与前面力学性能测试及水蒸 气透过系数测试的结果是一致的。







<u>250 µm</u>

d 5%

e 7%

f 9%

图 9 纯壳聚糖薄膜及不同复合薄膜的微观形貌图像 Fig.9 Micrographs of chitosan film and different composite films

· 33 ·

3 结语

文中以微晶纤维素与壳聚糖为原料,采用高碘酸 钠氧化法对微晶纤维素进行氧化制备了氧化微晶纤 维素,并进一步通过将氧化微晶纤维素与壳聚糖共 混,采用溶液流延法制备出系列氧化微晶纤维素交联 壳聚糖复合薄膜。对复合薄膜的组分、结构、形貌、 力学性能、光学性能、热稳定性及阻隔性能进行了研 究。实验结果表明:氧化微晶纤维素表面的醛基能与 壳聚糖中的氨基发生交联反应,从而可以有效改善壳 聚糖薄膜的力学性能和紫外屏蔽性能;氧化微晶纤维 素的加入提高了复合薄膜的水蒸气透过率,但并未对 复合薄膜的热稳定性产生明显的影响;当氧化微晶纤 维素的质量分数为 3%时,复合膜的抗拉强度最高。

参考文献:

- [1] MUJTABA M, MORSI R E, KERCH G, et al. Current Advancements in Chitosan-Based Film Production for Food Technology; A Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 121: 889-904.
- [2] 李国倩,邱诗波,杜桂涛,等.可降解壳聚糖-琼脂糖 食品包装膜的制备与性能[J].包装工程,2021,42(21): 49-57.

LI Guo-qian, QIU Shi-bo, DU Gui-tao, et al. Preparation and Properties of Degradable Chitosan-Agarose Food Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(21): 49-57.

- [3] CAZÓN P, VÁZQUEZ M. Mechanical and Barrier Properties of Chitosan Combined with Other Components as Food Packaging Film[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(2): 257-267.
- [4] SHAH R, STODULKA P, SKOPALOVA K, et al. Dual Crosslinked Collagen/Chitosan Film for Potential Biomedical Applications[J]. Polymers, 2019, 11(12): 2094.
- [5] REGHIOUA A, BARKAT D, JAWAD A H, et al. Synthesis of Schiff's Base Magnetic Crosslinked Chitosan-Glyoxal/ZnO/Fe₃O₄ Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Organic Dye: Modeling and Mechanism Study[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2021, 20: 100379.
- [6] GEORGE D, MAHESWARI P U, SHERIFFA BEGUM K M M, et al. Biomass-Derived Dialdehyde Cellulose Cross-Linked Chitosan-Based Nanocomposite Hydrogel with Phytosynthesized Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Curcumin Delivery and Bioactivity[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(39):

10880-10890.

- [7] SHENG Chao, ZHOU Yi-ming, LU Jian-nan, et al. Preparation and Characterization of Chitosan Based Hydrogels Chemical Cross-Linked by Oxidized Cellulose Nanowhiskers[J]. Polymer Composites, 2019, 40(6): 2432-2440.
- [8] TIAN Xiu-zhi, JIANG Xue. Preparing Water-Soluble 2,
 3-Dialdehyde Cellulose as a Bio-Origin Cross-Linker of Chitosan[J]. Cellulose, 2018, 25(2): 987-998.
- [9] RUAN Chang-qing, KANG Xiao-ou, ZENG Kai-fang. Preparation of Water-Soluble Dialdehyde Cellulose Enhanced Chitosan Coating and Its Application on the Preservation of Mandarin Fruit[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 203: 184-194.
- [10] DENG S, BINAULD S, MANGIANTE G, et al. Microcrystalline Cellulose as Reinforcing Agent in Silicone Elastomers[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 899-906.
- [11] VENTURA-CRUZ S, TECANTE A. Nanocellulose and Microcrystalline Cellulose from Agricultural Waste: Review on Isolation and Application as Reinforcement in Polymeric Matrices[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106771.
- [12] CHEN Yan, NIE Ze-guang, GAO Jun-kai, et al. A Novel Adsorbent of Bentonite Modified Chitosan-Microcrystalline Cellulose Aerogel Prepared by Bidirectional Regeneration Strategy for Pb(II) Removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105755.
- [13] HUANG Xue-jiao, XIE Fei, XIONG Xiao-peng. Surface-Modified Microcrystalline Cellulose for Reinforcement of Chitosan Film[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 201: 367-373.
- [14] ZHAO Hong-kai, ZHANG Ke-han, RUI Shou-peng, et al. Study on Microcrystalline Cellulose/Chitosan Blend Foam Gel Material[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2020, 27(1): 424-432.
- [15] YIN Hui-shuang, SONG Pei-qin, CHEN Xing-yu, et al. A Self-Healing Hydrogel Based on Oxidized Microcrystalline Cellulose and Carboxymethyl Chitosan as Wound Dressing Material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 1606-1617.
- [16] MAYER S, TALLAWI M, LUCA I, et al. Antimicrobial and Physicochemical Characterization of 2,3-Dialdehyde Cellulose-Based Wound Dressings Systems[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118506.
- [17] KIM U J, LEE Y R, KANG T H, et al. Protein Adsorption of Dialdehyde Cellulose-Crosslinked Chitosan with High Amino Group Contents[J]. Carbohydrate Poly-

mers, 2017, 163: 34-42.

- [18] 宋文瑜, 史康杰, 李大纲, 等. 玉米秸秆制备I、I/II、II 晶型纳米纤维素[J]. 包装工程, 2022, 43(19): 113-119.
 SONG Wen-yu, SHI Kang-jie, LI Da-gang, et al. Preparation of Nanofibers with Cellulose I, I/II and II Polymorphs from Corn Straw[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(19): 113-119.
- [19] LI Gang, HU Yang, YANG Xin-fei, et al. Regenerated Cellulose/Layered Double Hydroxide Nanocomposite Films with Improved Mechanical Property[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(48): 51448.
- [20] MAO Hai-quan, WEI Chun, GONG Yong-yang, et al. Mechanical and Water-Resistant Properties of Eco-Friendly Chitosan Membrane Reinforced with Cellulose Nanocrystals[J]. Polymers, 2019, 11(1): 166.
- [21] YANG Jie, LI Man, WANG Yan-fei, et al. Double Cross-Linked Chitosan Composite Films Developed with Oxidized Tannic Acid and Ferric Ions Exhibit High Strength and Excellent Water Resistance[J]. Biomacromolecules, 2019, 20(2): 801-812.

- [22] YADAV M, CHIU F C. Cellulose Nanocrystals Reinforced K-Carrageenan Based UV Resistant Transparent Bionanocomposite Films for Sustainable Packaging Applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 211: 181-194.
- [23] BIKOVA T, TREIMANIS A. UV-Absorbance of Oxidized Xylan and Monocarboxyl Cellulose in Alkaline Solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 55(3): 315-322.
- [24] 曾春芽,单慧媚,赵超然,等.纳米铁-氧化石墨烯/ 壳聚糖复合材料的制备及其力学性能[J].复合材料学报,2022,39(4):1739-1747.
 ZENG Chun-ya, SHAN Hui-mei, ZHAO Chao-ran, et al. Preparation and Mechanical Properties of Nano-Iron-Graphene Oxide/Chitosan Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1739-1747.
- [25] ROY S, RHIM J W. Fabrication of Chitosan-Based Functional Nanocomposite Films: Effect of Quercetin-Loaded Chitosan Nanoparticles[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 121: 107065.

责任编辑:曾钰婵