

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2022076

木质纤维素基包装材料研究进展

蒋向向^{1,2}, 卢芸^{1,3}, 丰霞^{3,4}, 萧启东^{3,5}, 苟进胜², 裴爽^{1,2}, 付宗营^{1,3}

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北京林业大学材料科学与技术学院;

木材科学与工程北京市重点实验室, 北京 100083; 3. 粤港澳大湾区高校协同创新中心, 广东珠海 519030;

4. 珠海市设计中心, 广东珠海 519030; 5. 澳门驻物科技有限公司, 澳门 999078)



摘要: 木质纤维素具有良好的生物降解性、优异的力学性能和热稳定性, 是塑料包装材料的理想替代品。介绍木质纤维素材料的组成、特点与种类, 总结木质纤维素材料在食品包装、缓冲包装、智能包装方面的研究进展, 分析木质纤维素基包装材料存在的问题和不足, 并对未来的研究和应用进行展望。

关键词: 木质纤维素; 包装材料; 食品包装; 缓冲包装; 智能包装

中图分类号: S781; TB484.2; TQ352.79 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2022) 06-0013-11

Research Progress of Lignocellulosic-Based Materials in Packaging

JIANG Xiang-xiang^{1,2}, LU Yun^{1,3}, FENG Xia^{3,4}, XIAO Qi-dong^{3,5},
GOU Jin-sheng², PEI Shuang^{1,2}, FU Zong-ying^{1,3}

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. Beijing Key Laboratory of Wood

Science and Engineering, College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

3. University Collaborative Innovation Centre in Greater Bay Area, Zhuhai 519030, Guangdong, China; 4. Zhuhai Design Center,

Zhuhai 519030, Guangdong, China; 5. Macau Biotechnology Co., LTD, Macau 999078, China;)

Abstract: Lignocellulose is an ideal substitute for plastic materials in packaging because of its good biodegradability, excellent mechanical properties, and thermal stability. This paper introduces the composition, characteristics, and types of lignocellulosic materials, summarizes the research progress of lignocellulosic materials in food packaging, cushioning packaging, and intelligent packaging, and analyzes the existing problems and shortcomings of lignocellulose materials. The future research and application of lignocellulosic materials in packaging are proposed.

Key words: lignocellulose; packaging materials; food packaging; cushioning packaging; intelligent packaging

合理的包装不仅能够提升产品形象, 促进销售, 而且能对产品提供保护, 便于流通。从2011

收稿日期: 2022-04-14; 修改日期: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目“木质部自上而下柔性多孔骨架构建及精细构造研究”(31870535)。

作者简介: 蒋向向(1998—), 女, 硕士研究生。Email: jxx199801@163.com

通讯作者: 付宗营, 男, 助理研究员。Email: zyfu@caf.ac.cn

年至2021年, 全球包装市场份额增长了7.1%, 预计2024年将达到1.05万亿美元, 成为增长最快的市场之一^[1]。当前大多数包装材料来源于化石能源基塑料, 包括聚丙烯(polypropylene, PP)、聚乙烯(polyethylene, PE)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)等, 这些聚合物稳定的长聚合物链, 使得其降解需要数百年甚至数千年^[2]。据经济合作与发展

组织 (Organization for Economic Co-operation and Development, OECD) 测算, 目前全球生产的一次性塑料制品中, 仅 10% 能被回收利用, 12% 被焚烧, 超过 70% 被直接丢弃在土壤、空气和海洋中^[3-4]。许多国家和地区出台各种政策法规限制使用塑料制品。减少“白色污染”、减轻环境压力, 已成为世界的共识。研发并推广使用可降解塑料以替代不可回收的塑料包装材料迫在眉睫。

研究人员提出采用来自丰富、可再生、可生物降解和价格相对低廉的木质纤维素基天然生物聚合物制备绿色环保包装材料, 以取代传统的化石能源基塑料包装材料^[5]。木质纤维素生物质 (lignocellulosic biomass, LCB) 是地球上最丰富的生物质资源, 广泛存在于植物秸秆、木材中^[6-7]。LCB 每年在林业和农业中大量积累, 年产量 1 500 ~ 2 000 亿 t^[8-9]。与淀粉相比, 价格低廉且非食用性的 LCB 是替代石油基高分子材料最理想的生物质材料^[10], 具有可生物降解性、易取性、热稳定性, 以及较好的力学性能, 可以增强包装的强度、阻隔性和稳定性等, 使其可以成为一些塑料制品的替代品^[11-12]。本文介绍木质纤维素的组成、化学结构与特点, 总结木质纤维素在食品包装材料、缓冲包装材料、智能包装材料方面的应用进展, 并对未来的研究和应用进行展望。

1 木质纤维素材料的组成、化学结构与特点

木质纤维素是通过植物的光合作用而固定在有机物中的资源^[13], 主要由纤维素、半纤维素、木质素组成。其中纤维素和半纤维素是半结晶多糖, 是富氧材料, 木质素则是由大量苯环结构构成的三维立体型结构的生物大分子^[14]。纤维素的化学成分和形态受加工工艺的影响, 决定木质纤维素的组成、化学结构、特点与种类。

1.1 木质纤维素的组成与化学结构

木质纤维素的三种主要组成: 纤维素、半纤维素和木质素, 质量分数分别为 40%~60%、10~40% 和 15%~30% (图 1)^[15]。其中纤维素是木质纤维素基质的核心, 纤维素和半纤维素被木质素层层包裹, 半纤维素和木质素起到填料和粘合剂的作用, 以纤维的形式包裹纤维素分子纤维束, 三者通过物理作用和化学键合而相互关联^[16]。

纤维素是由成千上万个 D-吡喃式葡萄糖单元, 以 β -1,4 糖苷键连接而成的线性聚合物, 是世界上含量最丰富的天然有机聚合物^[17]。纤维素中的纤维素分子有序排列、紧密堆积, 具有高度结晶的结构, 使纤维素不溶于水且耐解聚。半纤维素中的氢键与纤维素微纤维结合形成网络, 为植物细胞壁提供结构支柱^[18]。木质素能增加树木茎干的抗张强度, 其与半纤维素一起, 作为细胞间质填充于

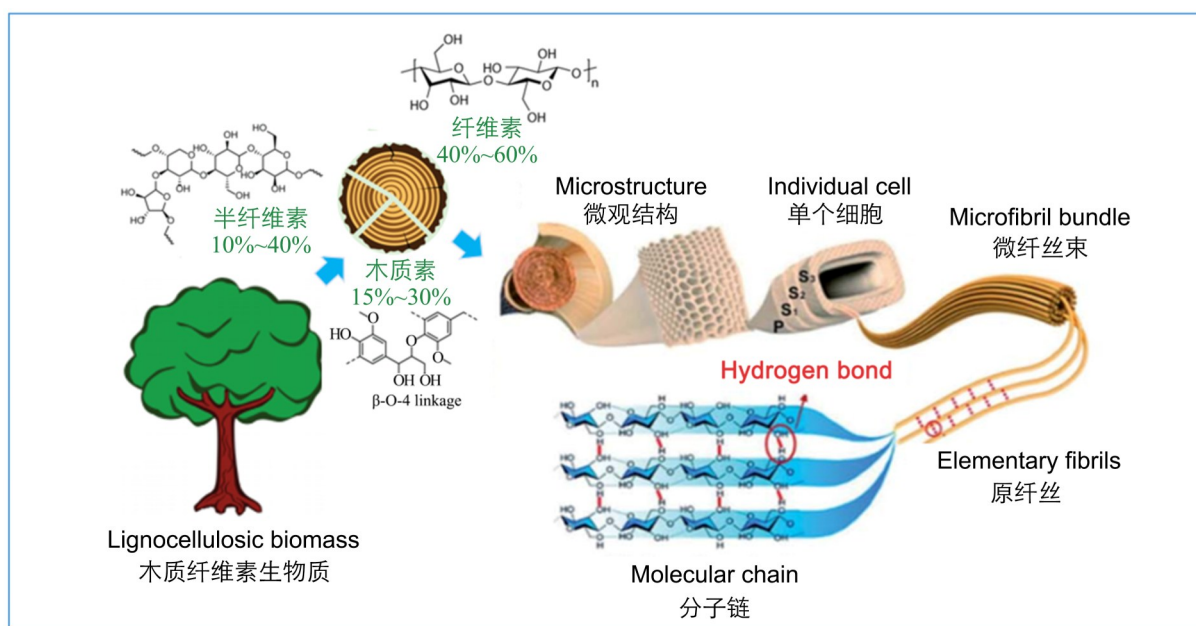


图 1 木质纤维素主要组成及其化学结构示意图^[9-10]

Fig.1 Schematic diagram of the composition of lignocellulosic biomass and its chemical structures^[9-10]

胞间层以及细胞壁的微细纤维间, 在植物细胞壁中起到黏合剂的作用, 从而提高植物细胞壁的刚度和力学强度^[19]。因此, 三大素相互作用, 赋予了木质纤维素质轻高强、高阻隔性、低热膨胀率等特点。

1.2 木质纤维素的特点

1) 质轻高强。

天然可再生生物质经过化学处理、机械法加工可得到木质纤维素纤维状材料, 具有优良的柔韧性及分散性, 混合后形成三维网状结构, 不仅赋予材料较小的密度, 而且能够提高系统的稳定性和强度。纤维素单链上丰富的羟基可以形成氢键网络, 这种网络将碳链并排紧密地结合在一起形成致密的片层结构, 赋予材料高力学强度^[20]。

2) 氧气阻隔性。

木质纤维素中含有大量羟基, 纤维素基材料依靠纤维之间的缠结及氢键、范德华力等作用, 可形成氢键结合、致密均匀的网络结构, 明显提高材料的粘结强度和表面强度^[21]。木质纤维素用于制作复合膜材料, 可以通过增加结晶度和气体分子扩散的途径, 提高材料的氧气阻隔性能^[22]。

3) 热膨胀率低。

热膨胀是固体材料受热以后晶格振动加剧而引起的容积膨胀, 与材料的化学组成、结晶状态、晶体结构有关。热膨胀系数是衡量材料热稳定性的一个重要指标。由于纤维素分子链是依靠分子间的氢键结合的, 纤维素结晶区表现出各向异性的热膨胀, 在垂直于纤维素分子链的两个方向, 分子间氢键限制了分子的移动, 并降低了材料的热膨胀性^[23]。所以木质纤维素材料的热膨胀率低, 具有优良的保温、隔热、绝缘性能, 不易开裂。

1.3 木质纤维素材料的种类

木质纤维素可以采用机械法和化学再生法从木材和农林废弃物(如玉米秆、小麦秆等)中获取。不同的加工工艺得到不同性能的纤维, 应用在不同领域的包装材料中。如图2所示, 利用纸浆纤维、纳米纤维素、再生纤维素纤维, 可以得到发泡材料、模塑材料、包装薄膜等包装材料。

1.3.1 纤维素纤维(纸浆纤维)

纸浆纤维根据加工方法分为机械浆、化学浆和化学机械浆^[25]。

机械浆是用物理方法将木材等原料分散成纤维, 由于纤维受到剧烈的机械作用, 许多纤维被

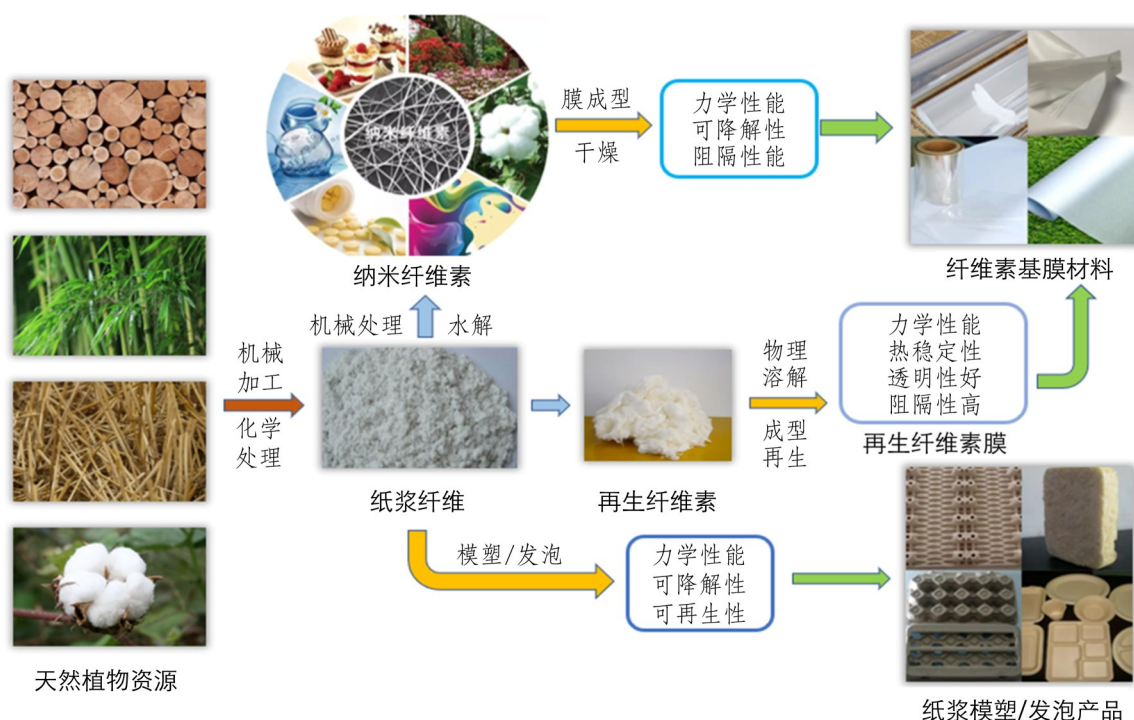


图2 各类木质纤维素基包装材料^[24]

Fig.2 Cellulose-based materials for packaging^[24]

切断,导致机械浆纤维短,纤维的长径比小。化学浆在纤维形态方面大致保留了纤维的原始长度,非纤维状杂细胞及纤维束很少,能够净化纤维素纤维。化学机械浆经化学预处理和机械后处理两步处理,其长纤维含量多,纤维束少,纤维软化,纤维间的结合力提高。作为浆料的主要成分,纤维素是以 β -1,4糖苷键连接的高度结晶的重复单元链。氢键对于形成纤维素纤维网络至关重要,特别是在决定纤维素产品的力学性能方面^[17]。

陈玉芬^[26]以玉米秸秆粉末和废瓦楞纸板制造的纸浆纤维为主要原料,通过微波发泡研制出一种环境友好的新型缓冲包装材料。试验结果显示,经过预压缩的制品表现更好的回弹性,其缓冲效果与发泡聚苯乙烯(expanded polystyrene, EPS)制品可媲美。

1.3.2 纳米纤维素 制备纳米纤维素的原料主要来源于木材和非木材纤维,通常采用两步制备,即纤维素纤维的预处理和纳米纤维素的分离。

纳米纤维素根据制备技术和形貌结构分为三大类:纤维素纳米晶体(cellulose nanocrystal, CNC)、纤维素纳米纤维(cellulose nanofibrils, CNF)及细菌纳米纤维素(bacterial nanocellulose, BNC)^[27]。纳米纤维素具有纳米材料的大比表面积、高反应活性、小尺寸效应等特性,且长径比大,表面有大量羟基,可进行特定化学修饰,具有良好的生物相容性^[28]。

纳米纤维素材料具有力学强度高、结晶性、阻隔性和生物可降解性等,可用作高聚物增强组分、薄膜阻隔材料、造纸增强剂等,添加到生物环氧树脂材料中还能够提高复合材料的耐磨性^[29]。这使得其可以应用于食品包装、涂料等领域,尤其适合用作包装薄膜材料。在赋予薄膜材料高耐磨性的同时,纳米纤维素基复合包装薄膜还具备一定抑菌性。CHENG等^[30]采用流延注塑法,以纤维素纳米晶(nanocrystalline cellulose, NCC)和瓜尔胶为原料制备一种可生物降解包装薄膜,其中NCC作为增强剂,使复合膜的硬度和模量分别增加了96.2%和50%,氧气阻隔性能提高了65.3%,在水中搅拌5 h可以完全溶解,且其抑菌效果同商用保鲜膜一致。

1.3.3 再生纤维素纤维 再生纤维素纤维是以天然纤维素为原料,在不改变化学结构的情况下,通过改变天然纤维素的物理结构得到的性能优化的材料。

再生纤维素材料可以通过物理溶解、成型和再生过程直接制备,保持纤维素固有的可再生性和生物相容性。通过改变聚合度、温度等再生参数,再生纤维素可以有不同的形态,如粉末、纤维、薄膜、水凝胶、球体等^[31]。再生纤维素膜(regenerated cellulose films, RC膜)具有良好的拉伸强度、高阻隔性、光透明性、优异的热/化学稳定性,而且易于制造,在包装领域具有巨大的发展潜力^[32]。

在纤维素溶液的再生过程中,伴随化学或物理反应,可生成许多功能材料,如无机/纤维素杂化物、有机/纤维素共混物、多孔膜、生物相容性材料等,再生纤维素材料在纤维素的综合利用中发挥着重要作用。RC膜通过产生有序的微结构/超分子结构和更强的分子间相互作用来增强力学性能(拉伸比从1增加到1.22时,抗拉强度从89 MPa增加到213 MPa)、阻隔性能(氧渗透性可达 $0.0007 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$)和耐水性^[31]。YANG等^[33]开发了碱/尿素体系制备出透明和可弯曲RC薄膜,可以作为一种具有高氧阻隔性能的生物基包装材料。这些再生纤维素膜具有明显较低的氧渗透性,在环境相对湿度0%时,最低氧渗透性达到 $0.003 \mu\text{m}/(\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa})$ 。这些薄膜具有较高的阻氧性能,且明显优于商业玻璃纸或用作氧屏障的合成聚合物薄膜等。由此可见RC薄膜在包装领域较好的应用前景。

2 木质纤维素基食品包装材料

食品包装作为食品产业链的一个安全保障环节,已经成为现代社会中食品的重要组成部分,为食品的储存和运输保驾护航^[34]。木质纤维素基食品包装材料具有生物降解性、包装阻隔性和优良的力学性能等特点。

2.1 木质纤维素基复合薄膜

纤维素和生物质高分子材料(如聚乳酸)以及具有可生物降解性的天然多糖(如壳聚糖)等

结构、性质不同的两种或者两种以上材料,以微观或宏观的形式结合而成的多相材料,被称为纤维素基复合材料^[35]。研究人员将纤维素、纳米纤维素等纤维素基材料与壳聚糖、聚乳酸以及大豆蛋白等复合,不仅改善复合薄膜的力学性能,提高复合薄膜对水蒸气、氧气的阻隔性能,而且还增强薄膜的抗菌性^[36]。

2.1.1 纤维素/聚乳酸复合薄膜 聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是以乳酸为主要原料,再经聚合得到的聚酯类高聚物,是一种新型生物降解材料。由于纤维素和聚乳酸分子链之间形成氢键,两者间具有很好的复合粘附性^[37]。

Ali 等^[38]采用溶剂浇铸法制备聚乳酸 (PLA) / 纤维素纳米纤丝 (CNF) 复合薄膜。通过酯化对 CNF 进行表面改性,以提高 CNF 的分散及其与生物聚合物界面粘附,再掺杂 CNF 到聚合物基质中制备复合薄膜。随着纳米纤维含量的增加,复合材料的拉伸强度和模量有提高的趋势。与未添加 CNF 的薄膜相比,添加 CNF 质量分数 5% 的复合薄膜的弹性模量从 1.17 GPa 增加到 2.12 GPa,增幅 81%,拉伸强度亦增加 1 倍。

WANG 等^[39]采用酶处理与高压均质相结合的方式制备 CNF,在 PLA 基质中分散的 CNF 能够增强薄膜的力学性能。当 CNF 添加量为 2.5% 时,PLA/CNF 复合膜的拉伸强度达到最大 52 MPa,比纯 PLA 薄膜高 8.5%。

2.1.2 纤维素/壳聚糖复合薄膜 与纤维素一样,壳聚糖 (chitosan, CS) 广泛存在于自然界中,且对细菌和真菌都有抑制作用。通过席夫碱反应,纤维素携带的醛基可以与壳聚糖骨架中的氨基相连接,制备的膜材料不仅具备抑菌性,而且表现较优异的力学性能和阻隔性能^[40]。

余易琳等^[41]将壳聚糖 (CS) / 纤维素纳米晶体 (CNC) 两种天然材料进行复合,对红桔进行涂膜保鲜。结果表明, CNC 的添加可提高复合独立膜的抗张性能,降低其吸湿性。经涂膜处理的红桔样品保鲜效果较好,有利于保持果实硬度。其中, CNC 质量分数为 6% 的 CS/CNC 复合涂膜对红桔的保鲜效果最为显著。证明以 CNC 为基体制备的包装材料具有较好的保鲜特性。

2.1.3 再生纤维素膜 再生纤维素膜 (RC 膜) 是由一种以棉浆、木浆等天然纤维素为原料,经碱化、磺化、成型等生产加工工艺制作而成的一种再生纤维素薄膜。RC 膜的性能取决于纤维素原料、溶剂和再生技术,具有良好的热稳定性、光学透明性、良好的拉伸强度和高阻氧性,赋予 RC 膜作为生物基软包装材料的巨大潜力。

CHENG 等^[31]使用有机电解质溶液 (organic electrolyte solution, OES) 制备的 RC 膜的聚合度 (degree of polymerization, DP) 高于对照膜,获得的 RC 膜抗拉强度可达 116 MPa,明显高于在相同条件下的其他薄膜。

鲍文毅等^[42]采用包覆法和 AmimCl 离子液体制备再生纤维素/壳聚糖复合抑菌膜,研究分析发现,复合膜中的再生纤维素和壳聚糖之间形成大量氢键,提高了抑菌膜的稳定性和力学性能,其拉伸强度均大于 110 MPa。纤维素/壳聚糖复合膜的氧气渗透系数低于高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE),壳聚糖乙酸溶液质量分数为 3% 和 5% 的纤维素/壳聚糖共混膜的氧气阻隔系数小于 $1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,低于目前市场上理想的氧气阻隔材料乙烯-乙醇共聚物 (ethylene vinyl alcohol copolymer, EVOH),满足 GB/T 19789—2021《包装材料 塑料薄膜和薄片 氧气透过性试验 库仑计检测法》的要求。同时,复合膜对金黄色葡萄球菌表现出有效的抑制作用,且复合膜的抑菌功效随着壳聚糖含量的增加而增强。

由于纤维素来源广泛,具有良好的力学性能和强大的分子内外的氢键网络,不仅提高了复合薄膜材料的弹性模量、韧性等,而且显著提高了材料的阻隔性能,使材料的综合性能大大提升。然而现阶段国内对于木质纤维素基复合薄膜的整体制备工艺尚不成熟,纳米纤维素和再生纤维素的制备成本较高和工艺较复杂,纳米纤维素的提纯和再生纤维素溶液提取具有一定污染性,不可避免地后续复合工艺产生不利的影响,难以保证所制备复合材料性能的稳定。因此,纤维素复合薄膜的工业化应用还未大规模扩展,目前仍处于实验室研发阶段。

2.2 特种纤维素包装纸

食品包装用纸除满足基本的力学性能和食品安全要求外,还需要具有良好的水蒸气阻隔性能、防油性能和防渗透性能等^[43-44]。纤维素纸本身具有疏松多孔的结构,且含有大量的羟基具有亲水性,导致纤维素包装纸的水蒸气阻隔性能和力学性能较差^[45]。因此,需要对纤维素基纸张进行浸渍和阻隔涂布等后期加工,提高纸张的吸水性、防油性、氧气/水蒸气阻隔性能和抗张强度,以满足食品包装的要求。

2.2.1 耐油性纤维素纸 食品包装纸的油脂阻隔性能是必需的。

Hassan等^[46]以稻草中分离出的经TEMPO(2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidine-N-oxyl)氧化的纤维素纳米纤维(CNF)、壳聚糖纳米颗粒(chitosan nanoparticles, CHNP)和甘油为原料,采用溶液浇铸法制备了纳米复合薄膜。CNF薄膜中CHNP的存在,使其拉伸强度和杨氏模量分别增加了6%~40%和8%~42%。用CNF/CHNP涂覆纸张,纸张的拉伸强度、拉伸模量和断裂应变分别增加约26%、37%和29%。同时,由于纳米纤维素/壳聚糖涂覆的纤维素纸具有精密的多孔结构,吸水率降低约33%,防油性能增强(松节油渗透时间>1 800 s,为高防油脂材料),但不影响纸页的湿润性。

2.2.2 阻隔性纤维素纸 为了更好地保护产品,食品包装材料应具有一定的阻氧性能和良好的耐液态水性能。由于纳米纤维素与复合膜各成分(如花青素、壳聚糖及海藻酸钠等)之间相互交联,形成更加曲折的扩散路径,细小柔软的微纤维形成的致密网络结构,因而可以阻碍水蒸气和氧气的穿透,在很大程度上提高复合包装膜材料的阻隔性^[40]。

Savadekar等^[47]通过溶液浇铸法制备热塑性淀粉(thermoplastic starch, TPS)和纤维素纳米纤维(CNF)的纳米复合薄膜,抗拉强度高达12 MPa。CNF颗粒作为屏障,导致水蒸气通过TPS/CNF复合薄膜的传输速率下降约93%。TPS/CNF复合薄膜具有较低的水蒸气输送速率(最低 $4.3 \times 10^{-4} \text{ g/h/m}^2$)和氧气透过率(最低 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{m}^2/\text{d/Pa}$),表现出较好的阻隔性能。

Dai^[48]等以阳离子瓜尔胶(cationic guar gum, CGG)和TEMPO介导氧化的纤维素纳米纤维(TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, TOCNs)为原料,采用层层浇铸法制备出8层CGG/TOCNs组成的多糖多层膜,表现出较低的水蒸气和氧透过率。此外,薄膜对油具有良好的阻隔能力,即使在有机溶剂中浸泡48 h,其形态保持不变。

2.3 纤维素基复合泡沫

开发新型环保包装材料代替泡沫塑料,成为当前研究热点。Ahmadzadeh等^[49]开发了纳米多孔纤维素纳米复合泡沫塑料作为绝热食品包装材料。通过填充低含量的表面改性蒙脱石(surface-modified montmorillonite, SM-MMT)作为保护层,可减少通过材料的热传递,复合材料的热导率值与商业EPS泡沫($0.036 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)相当。以微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)为基础的纳米黏土生物复合材料的研究结果表明^[50],随着纳米黏土用量的增加,复合材料的密度、抗压强度和杨氏模量提高。表明纤维素基复合泡沫塑料有望成为食品包装用合成泡沫塑料(如发泡聚乙烯、发泡聚苯乙烯等)的替代品。

纤维素材料基于纤维-纤维网络吸附的协同效应和催化活性,纤维素表面的活性剂能够促进纤维素与材料之间产生更好的交互结合作用,提高纤维素与材料界面附着力,相互掺杂后可制得性能优异的纤维素基食品包装材料。天然纤维素与具有抑菌效果的天然物质、合成物复合的材料,具有绿色安全、可降解、高效抗菌等特点,可作为绿色食品包装材料的首选,取代传统以化石原料为基材的包装产品,发展空间大。

木质纤维素复合材料虽然强度很高,但是存在断裂伸长率较低、韧性低等问题,限制了其功能化和高值化利用。目前关于纤维素复合膜的制备工艺方法尚停留在初级阶段,多数采用溶液共混法以及流延法,加工技术与工艺创新不足,木质纤维素纳米化的高成本和高能耗使材料难以实现规模化生产。另外,纤维素复合薄膜存在易老化、易吸水等问题,与塑料薄膜优良的综合特性相比仍存在一定的差距。所以,木质纤维素复合薄膜的制备方法、性能等有待进一步研究。

3 木质纤维素缓冲包装材料

木质纤维素基缓冲包装材料具有密度低、不溶于水、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。根据缓冲材料的成型加工工艺,木质纤维素基缓冲包装材料主要分为复合发泡材料和纤维模塑材料两大类。

3.1 木质纤维素基复合发泡材料

木质纤维素基复合发泡材料是以纤维素为基材,通过一定的工艺加工制备而成的多孔材料,

具有三维立体网状结构,具有不溶于水、质轻、可生物降解等特点。木质纤维素基复合发泡材料按硬度可分为软质发泡材料和硬质发泡材料^[51],其中软质发泡材料的弹性模量小于 70 MPa,硬质发泡材料的弹性模量大于 700 MPa,具有多种用途(图3)。软质发泡材料在常温下是柔软弹性的材料,具有缓冲、吸音、减震、保温等功能;而硬质发泡材料是无柔韧性的,压缩应力大,具有高力学强度,性能稳定,抗疲劳性好,可用于隔热材料、包装材料、建筑材料等。

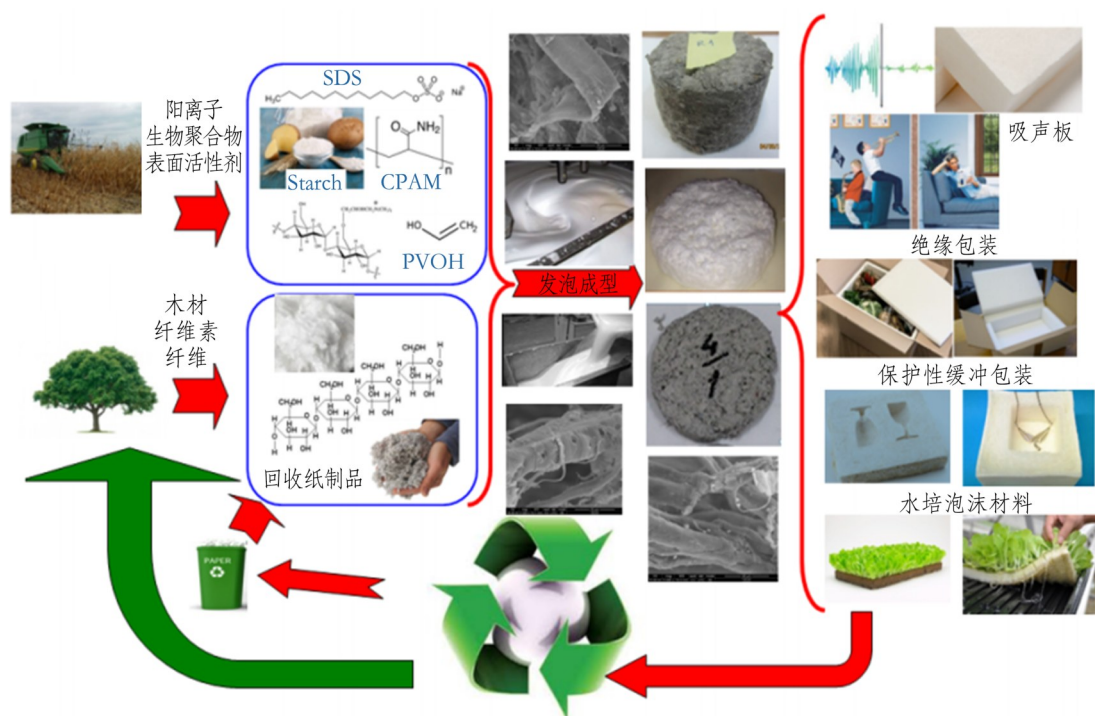


图3 纤维素发泡材料应用领域^[52]

Fig.3 Applications of cellulose foam materials^[52]

3.1.1 复合发泡材料

纤维素基复合发泡材料的结构强度取决于纤维束自身的强度和纤维束之间的联结强度。经过碱化处理的植物纤维变得蓬松,碱处理可以破坏木质纤维的结构,去除纤维表面的木质素及半纤维素,纤维表面变得粗糙,使纤维表面氢键形成内部交联结构,分子之间产生很大的间隙,形成许多空腔,增强了纤维与聚合物的界面粘合力,作为增强体提高缓冲材料的抗压强度^[51, 53-54]。Glenn 等^[55]将纤维素作为增强材料添加在淀粉基中制得多孔发泡材料,证明纤维可以起到增加机械强度的

作用。赵娜等^[56]使用超临界二氧化碳气体作为物理发泡剂,通过溶液浇铸法制备聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVOH)/微纤维素 (microfibrillated cellulose, MFC) 复合材料,采用间歇式降压法制备一系列 PVOH/MFC 复合微发泡材料。相对于其他成型制备方法获得的 PVOH 或纤维复合 PVOH 发泡材料, PVOH/MFC 复合微发泡材料的气泡成核能力,最高泡孔密度为 $5.84 \times 10^8 \text{ cells/cm}^3$ 。试验结果表明,均匀分散在 PVOH 基体中的 MFC 作为异相成核剂提高了气孔成核能力,且随着 MFC 含量的增加,泡孔尺寸降低,泡孔密度增大。

但这种发泡缓冲包装材料的弹性变形范围与EPS等常用包装材料相比而言更窄,新型纤维素泡沫材料的强度相比传统塑料材料较为不足。此外,在制备发泡包装材料的过程中,需要对温度、添加剂的含量进行严格把控,普遍存在制备过程繁琐、使用性能较传统材料较差等问题。虽然目前对纤维基发泡材料的制备工艺方法的研究很多,但是尚未形成较为完善的工业化生产方法。同时,制备处理过程中,采用有毒有害化学试剂会对环境产生污染。因此,开发工序简单、操作容易、绿色环保的工业化生产方法,是纤维素基发泡材料未来研究的方向。

3.1.2 木纤维泡沫材料

储富祥等^[57]采用自然膨胀发泡法和模具发泡法,以杨木(*Populus sp.*)纤维为原料制备的发泡材料,其密度可达 0.12 g/cm^3 ,导热系数平均为 $0.050\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,临界氧指数40%,抗压强度 0.42 MPa ,弯曲强度 0.32 MPa ,可广泛用于阻燃、保温隔热、包装等领域。

李坚等^[58]研发了一种木质纤维素基泡沫材料的制备方法。采用由木质纤维素粉碎得到的木粉,将其在水中研磨分散得到水分散液,再进行冷冻干燥处理,即得到木质纤维素泡沫材料。这种木质纤维素基泡沫材料的制备过程简单,采用林木/农业废弃物等作为原料,原料价格低廉,且未添加任何化学试剂,绿色环保,在控释系统、气体过滤、包装吸能缓冲等方面有巨大的应用前景。

3.2 纤维模塑材料

植物纤维模塑包装材料作为一种绿色环保材料在我国发展迅猛。植物纤维模塑材料是采用植物纤维原浆(木、竹、草等)或废弃纸品再生浆作原料,加入专用助剂,在专用成型模上真空吸附成型的一类立体纸浆产品。由于材料的整体骨架主要由纤维成分构成,材料内部相互连通的空隙充满气体、水分等介质,从而赋予产品吸能缓冲、减振防护等性能^[59]。植物纤维模塑制品原料主要来源于天然纤维,可降解、无污染,广泛应用于食品、农用品等包装中。

3.2.1 原浆纤维模塑材料——木质剩余物模塑材料与泡沫塑料EPS、发泡聚乙烯(expandable

polyethylene, EPE)等相比,利用木质剩余物制备的模塑包装材料不会带来环境污染问题,与瓦楞纸板、蜂窝纸板和传统的纸浆模塑比较,具有重量较轻、生产更加便捷,更加绿色环保等优点。姚培培等^[60]利用木质剩余物制备造型类模塑包装材料,其中高得率化学机械浆总体的力学性能指标高于现有纸浆模塑材料,化机浆模塑包装材料的拉伸强度和断裂伸长率可达 75.85 MPa 和2.5%,其性能可与木材相媲美。

3.2.2 再生浆纤维模塑材料——废纸浆模塑材料

纸浆模塑是一种优良的保护性包装介质,可以模制成任何形状,以缓冲和固定包装物品。纸浆模塑以废纸浆为主要原料,经碎解制浆、调料后,注入模具中成型、干燥而得。其原料来源丰富,生产与使用过程无公害,产品重量轻,抗压强度大,缓冲性能好,可回收,且具有良好的防震、防静电、防腐蚀效果,目前主要应用于工业包装、农用包装、食品包装及医用产品包装。与EPS和瓦楞纸板相比,纸浆模塑具有优异的缓冲保护性能^[61]。纸浆模塑材料的缓冲曲线与聚苯乙烯的相似曲线的比较结果表明^[62],模制纸浆测试样品对于低静态载荷、低落差和单次冲击具有良好的缓冲特性;然而,在静载荷高于约 5 kPa 时,以及在较高的跌落高度或发生多次冲击的情况下,该材料的缓冲特性不如EPS泡沫。

综上所述,纤维模塑材料具有绿色环保、缓冲性能优良、价格低廉等特点,在未来可逐步替代部分塑料包装和制品。但其仍存在一些问题与不足,模塑产品的材料成型制约着生产加工工艺,复杂形状的产品加工尚有难度,目前模塑产品的成本、耐用性和耐久性仍不及大部分塑料产品,这也将是未来纤维模塑行业发展需要克服的重大难题。随着干法、湿法纤维模塑等技术的不断成熟,可以将纤维模塑产品向高性能化发展,如高阻隔材料、保鲜材料、高强度材料等;从生产的角度出发,开发标准化的纤维模塑包装实现生产的机械化、自动化、连续化和批量化,大规模地提高产品的生产效率和品质精度,缩短生产周期,减少生产成本,绿色可降解的纤维模塑产品发展前景可期。

4 木质纤维素智能包装材料

为了更好地反映包装内产品的品质及其变化,跟踪产品,感知包装内、外部的环境,及时传递相关信息,为产品生产者和消费者提供便利,智能包装应势而生^[63]。智能化成为包装发展的主要方向之一,结合绿色包装和智能包装的优点,由此产生的环保型智能包装研究引起关注,其中以纤维素基智能包装材料为代表。

4.1 木质纤维素基湿敏材料

温度是影响各种食品在加工、存储和运输过程中质量和安全性的重要因素之一。时间-温度指示器(time-temperature indicator, TTI)会随着温度和时间变化而发生不可逆的反应^[64],并表现出明显的变化^[65]。因此,可以将TTI嵌入到食品包装中提供温度和时间信息,以纤维素基材料为基体,制备具有对特定温度变化产生颜色响应的复合材料,反映食品质量和保质期的信息^[66]。SUN等^[67]通过纤维素纳米晶体(CNC)和脲基改性聚(N)-异丙基丙烯酰胺(Poly N-IsoPropyl Acrylamide, PNIPAM)自组装制备了具有多层螺旋结构的热响应纳米复合膜,当温度高于PNIPAM的下临界溶解温度时,膜颜色发生明显改变。

4.2 纤维素基湿敏材料

湿度响应在智能包装领域应用广泛。CNC表面含有大量羟基,当置于潮湿环境中时,水分子可以与CNC无定形区域中的羟基结合从而改变螺距,水分子在平面内扩散从而增大折射率,所以可以对湿度变化产生颜色响应^[68]。Pourjavaher等^[69]发现,从红甘蓝中提取的花青素对pH值为2~10的酸碱溶液有很明显的颜色变化响应,进而将红甘蓝花青素掺入纳米纤维素中,制备了智能的pH值监测标签。

4.3 纤维素基气敏材料

食物产品的活动、包装本身的性质以及环境条件通常会导致包装顶空及周围的气体成分发生变化,因此能够对气体进行在线和实时监测的材料在智能包装领域具有非常重要的意义^[70]。胡云峰等^[71]使用成膜材料甲基纤维素与二氧化碳敏感型指示剂混合制得气敏性薄膜,并以棉质纤维纸为基材,制备了可用于果蔬新鲜度检测的二氧化碳含

量指示卡。LU等^[72]开发了基于甘蔗渣纳米纤维素的水凝胶作为比色新鲜度指示剂,用于监测鸡胸肉变质,研究发现:二氧化碳的含量随着鸡肉的变质而增加,水凝胶指示剂的光学颜色在第三天从绿色变为红色,表明该水凝胶指示剂对鸡肉变质具有快速响应性。

综上所述,纤维素基材料能够对温度、湿度、气体等环境因素产生响应,在智能包装方面具有应用潜力,如通过生物传感技术,实现对食品质量的实时监控;通过时间-温度传感器,实现对物品的保鲜监测功能。但智能包装材料的实际应用还比较匮乏,现阶段众多种类的智能包装材料在我国的开发及应用刚开始,智能包装现面临着数字化技术阻碍、成本高、公众接受程度和安全风险等因素的制约。当前阶段,纤维素基智能包装材料应朝着信息化和多元化方向发展,通过不断推进智能包装新技术,改善智能包装材料的制备流程,降低成本,使纤维素基包装材料在智能化的基础上,发挥更高的应用价值。

5 结语

木质纤维素是一种天然生物基环保材料,具有生物降解性、优异的力学性能和热稳定性,在食品包装、缓冲包装、智能包装等领域具有广阔的应用前景。随着未来技术的发展,以天然植物木质纤维素作为主要原料制备的包装材料,既能减少环境污染,又能促进我国包装材料向轻量化、功能化、智能化的方向转变。但与塑料相比,木质纤维素基包装材料仍然存在强度差、韧性低、生产效率低等诸多问题,这也是导致其应用受到限制的原因。为了实现木质纤维素基包装材料的工业化生产与应用,未来重点研究问题如下。

1) 目前木质纤维素原料的制备成本较高,使其难以实现规模化生产。为此,需要加大力度研究纳米级木质纤维素材料的新型制备方法,如采用化学预处理协同机械处理的方式,降低能耗,减少化学药品的用量,实现纳米纤维素的绿色规模化制备。

2) 虽然大多数木质纤维素基包装材料具有理想的缓冲性能、阻隔性和环保性等,但是材料的

耐用性、耐久性与塑料包装材料相比略显不足。因此,应加大对纤维素基包装材料耐用性和耐久性的研究力度,通过改进复合材料的生产制造工艺,建立完善材料使用评估体系,加强纤维素基包装材料的应用测试,进一步提高复合包装材料的力学性能和耐久性。

3) 研发新型纤维素基智能包装材料,采用柔性电子印刷技术、3D打印技术等制备新型智能包装材料,适应未来产品包装的新形势,创造环保化、智能化、信息化的包装产品,满足包装新需求。积极响应国家“双碳”战略目标,充分发挥木质纤维素材料的低碳优势,开发全生命周期的绿色包装产品,推进使用可生物降解的木质纤维素基包装材料替代部分塑料包装材料。

参考文献:

- [1] Marinova V. Trends in packaging sector[J]. Izvestia Journal of the Union of Scientists-Varna, 2021, 10(1): 3-13.
- [2] Rochman C M, Browne M A, Halpern B S, et al. Classify plastic waste as hazardous[J]. Nature, 2013, 494(7436): 169-171.
- [3] Brahney J, Hallerud M, Heim E, et al. Plastic rain in protected areas of the United States[J]. Science, 2020, 368(6496): 1257-1260.
- [4] Law K L, Starr N, Siegler T R, et al. The United States' contribution of plastic waste to land and ocean[J]. Science Advances, 2020, 6(44): eabd0288.
- [5] Mishra R K, Sabu A, Tiwari S K. Materials chemistry and the futuristic eco-friendly applications of nanocellulose: status and prospect[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018, 22(8): 949-978.
- [6] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chem Rev, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [7] 陈洪章. 纤维素生物技术:理论与实践[J]. 生物技术通讯, 2014, 25(5): 663.
- [8] GU P, LIU W, HOU Q X, et al. Lignocellulose-derived hydrogel/aerogel-based flexible quasi-solid-state supercapacitors with high-performance: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(25): 14233-14264.
- [9] Balat M, Ayar G. Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends[J]. Energy Sources, 2005, 27(10): 931-940.
- [10] O' Dea R M, Willie J A, Epps T H. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: polymers from lignocellulosic biomass. Current challenges and future opportunities[J]. ACS Macro Letters, 2020, 9(4): 476-493.
- [11] Asokan P, Firdoos M, Sonal W. Properties and potential of bio fibres, bio binders, and bio composites[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2012, 30(3): 254-261.
- [12] PAN Y F, Farmahini-FarahaniMadjid, O'HearnPerry, et al. An overview of bio-based polymers for packaging materials[J]. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2016, 1(3): 106-113. doi: 10.21967/jbb.v1i3.49.
- [13] Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(4): 1538-1558.
- [14] Sanderson K. Lignocellulose: A chewy problem[J]. Nature, 2011, 474(7352): S12-S14.
- [15] Schutyser W, Renders T, Van den Bosch S, et al. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(3): 852-908.
- [16] WU X, LUO N, XIE S, et al. Photocatalytic transformations of lignocellulosic biomass into chemicals[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(17): 6198-6223.
- [17] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2005, 44(22): 3358-3393.
- [18] Sun R, Sun X F, Tomkinson J. Hemicelluloses and their derivatives[J]. Hemicelluloses: Science and Technology, 2004, 1:2-22.
- [19] Campbell M M, Sederoff R R. Variation in lignin content and composition (mechanisms of control and implications for the genetic improvement of plants)[J]. Plant physiology, 1996, 110(1): 3-13.
- [20] Medronho B, Lindman B. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 222: 502-508.
- [21] 马丽莎, 苑宇峰, 张莉莉, 等. 木质纤维素各组分在其复合水凝胶制备及功能化中的关键作用[J]. 中国造纸学报, 2021, 36(4): 64-75.
MA L S, YUAN Y F, ZHANG L L, et al. The key role of lignocellulose component in the preparation and functionalization of its composite hydrogels[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2021, 36(4): 64-75.
- [22] Miao C W, Hamad W Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review[J]. Cellulose, 2013, 20(5): 2221-2262.
- [23] 王海莹, 李大纲. 纳米纤维素三维网状增强聚乙烯醇复合材料的研
究[J]. 塑料工业, 2014, 42(4): 116-119.
WANG H Y, LI D G. Investigation on PVA/cellulose nanofibers
composites with three-dimensional network[J]. China Plastics
Industry, 2014, 42(4): 116-119.
- [24] SU Y, YANG B, LIU J, et al. Prospects for replacement of some
plastics in packaging with lignocellulose materials: A brief review[J].
BioResources, 2018, 13(2): 4550-4576.
- [25] Laftah W A, Wan Abdul Rahman W A. Pulping process and the
potential of using non-wood pineapple leaves fiber for pulp and paper
production: a review[J]. Journal of Natural Fibers, 2016, 13(1):
85-102.
- [26] 陈玉芬, 钱怡, 孙昊. 一种新型植物纤维发泡缓冲材料制备研究[J].
化工新型材料, 2016, 44(5): 243-245.
CHEN Y F, QIAN Y, SUN H. Research on the preparation of a new
plant fiber foaming cushion material[J]. New Chemical Materials,
2016, 44(5): 243-245.
- [27] Tayeb A H, Amini E, Ghasemi S, et al. Cellulose nanomaterials-
binding properties and applications: A review[J]. Molecules, 2018, 23
(10): 2684.
- [28] Abitbol T, Rivkin A, Cao Y, et al. Nanocellulose, a tiny fiber with
huge applications[J]. Current opinion in biotechnology, 2016, 39: 76-88.
- [29] Barari B, Omrani E, Dorri Moghadam A, et al. Mechanical, physical
and tribological characterization of nano-cellulose fibers reinforced
bio-epoxy composites: An attempt to fabricate and scale the 'Green'
composite[J]. Carbohydr Polym, 2016, 147: 282-293.
- [30] CHENG S, ZHANG Y, CHA R, et al. Water-soluble nanocrystalline
cellulose films with highly transparent and oxygen barrier properties
[J]. Nanoscale, 2016, 8(2): 973-978.
- [31] WANG S, LU A, ZHANG L. Recent advances in regenerated cellulose
materials[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 53: 169-206.
- [32] CHENG D, AN X, ZHANG J, et al. Facile preparation of regenerated
cellulose film from cotton linter using organic electrolyte solution
(OES)[J]. Cellulose, 2017, 24(4): 1631-1639.

- [33] YANG Q, Fukuzumi H, Saito T, et al. Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions[J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(7): 2766-2771.
- [34] 赵娜, 程茜, 徐晓云, 等. 食品轻质包装材料的发展现状与前景[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(1): 363-367.
- ZHAO N, CHENG X, XU X Y, et al. Development situation and prospects of food lightweight packaging material[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(1): 363-367.
- [35] 马明国, 付连花, 李亚瑜, 等. 纤维素基复合材料及其在医用方面的研究进展[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(6): 1-9.
- MA M G, FU L H, LI Y Y, et al. Research progress of cellulose-based biomedical functional composites[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(6): 1-9.
- [36] 郝冰玉, 唐亚丽, 卢立新, 等. 纳米纤维素在可降解包装材料中的应用[J]. *包装工程*, 2017, 38(1): 19-25.
- QIE B Y, TANG Y L, LU L X, et al. Application of nano-cellulose in degradable packaging materials[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(1): 19-25.
- [37] ZHOU L, KE K, YANG M B, et al. Recent progress on chemical modification of cellulose for high mechanical-performance Poly(lactic acid)/Cellulose composite: a review[J]. *Composites Communications*, 2021, 23: 100548.
- [38] Abdulkhani A, Hosseinzadeh J, Ashori A, et al. Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite[J]. *Polymer Testing*, 2014, 35: 73-79.
- [39] WANG Q, JI C, SUN J, et al. Structure and properties of polylactic acid biocomposite films reinforced with cellulose nanofibrils[J]. *Molecules*, 2020, 25(14): 3306.
- [40] 陈璐, 王敬敬, 赵勇, 等. 纤维素基可降解抑菌食品包装材料的研究及应用进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(5): 1-12.
- CHEN L, WANG J J, ZHAO Y, et al. Research and progress of cellulose-based biodegradable and antibacterial food packaging materials[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(5): 1-12.
- [41] 余易琳, 徐丹, 任丹, 等. 纳米纤维素/壳聚糖复合涂膜在红桔保鲜中的应用[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(2): 135-141.
- [42] 鲍文毅, 徐晨, 宋飞, 等. 纤维素/壳聚糖共混透明膜的制备及阻隔抗菌性能研究[J]. *高分子学报*, 2015(1): 49-56.
- BAO W Y, XU C, SONG F, et al. Preparation and properties of cellulose/chitosan transparent films[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(1): 49-56.
- [43] LIU L, CHEN Y Z, ZHANG Z J. Preparation of the microfibrillated cellulose and its application in the food packaging paper[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 469: 87-90.
- [44] 邵平, 于江, 陈杭君, 等. 食品包装涂布纸生物聚合物基质分类及应用[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(2): 286-292.
- SHAO P, YU J, CHEN H J, et al. Classification and application of biopolymer matrix for food packaging coated paper[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(2): 286-292.
- [45] Vaezi K, Asadpour G, Sharifi H. Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 124: 519-529.
- [46] 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]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93: 219-226.
- [47] Savadekar N R, Mhaske S T. Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 146-151.
- [48] DAI L, LONG Z, CHEN J, ET AL. Robust guar gum/cellulose nanofibrils multilayer films with good barrier properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5477-5485.
- [49] Ahmadzadeh S, Nasirpour A, Keramat J, et al. Nanoporous cellulose nanocomposite foams as high insulated food packaging materials[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 468: 201-210.
- [50] Ahmadzadeh S, Keramat J, Nasirpour A, et al. Structural and mechanical properties of clay nanocomposite foams based on cellulose for the food - packaging industry[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(2): 42079.
- [51] 鲍园园, 庞少峰, 赵向飞, 等. 生物质秸秆的改性及其发泡材料的应用研究进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(4): 4071-4082.
- BAO Y Y, PANG S F, ZHAO X F, et al. Progress in modification of biomass straw and application of foaming materials[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021, 52(4): 4071-4082.
- [52] Nechita P, Năstac S M. Overview on foam forming cellulose materials for cushioning packaging applications[J]. *Polymers*, 2022, 14(10): 1963.
- [53] 李宴新, 王立军. 浅谈纤维素基发泡缓冲包装材料的开发与缓冲性能研究[J]. *今日印刷*, 2020(7): 77-78.
- [54] 梁双, 苏琼, 王彦斌, 等. 植物纤维发泡材料的研究进展[J]. *当代化工研究*, 2018(12): 177-178.
- LIANG S, SU Q, WANG Y B, et al. Research progress of plant fiber foaming materials[J]. *Modern Chemical Research*, 2018(12): 177-178.
- [55] Glenn G M, Orts W J. Properties of starch-based foam formed by compression/explosion processing[J]. *Industrial Crops and Products*, 2001, 13(2): 135-143.
- [56] 赵娜, 李倩, PARK C. 聚乙烯醇/微纤化纤维素复合微发泡材料的制备[J]. *化工学报*, 2015, 66(2): 806-813.
- ZHAO N, LI Q, PARK C. Foaming of poly(vinyl alcohol)/microfibrillated cellulose composites[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(2): 806-813.
- [57] 储富祥, 王春鹏, 李守海, 等. 木质纤维增强阻燃泡沫材料及其加工方法: CN102061059A[P]. 2011-05-18.
- [58] 李坚, 卢芸, 孙庆丰, 等. 一种木质纤维素泡沫材料的制备方法: CN103131038B[P]. 2014-09-24.
- [59] 李昊津, 卫灵君, 孙昊, 等. 低碳循环纤维模塑包装产业的发展趋势探讨[J]. *绿色包装*, 2022(1): 15-19.
- LI H J, WEI L J, SUN H, et al. Discussion on development trend of low carbon recycling pulp molding packaging industry[J]. *Green Packaging*, 2022(1): 15-19.
- [60] 姚培培. 木质剩余物制备造型类模塑包装材料研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
- [61] Didone M, Saxena P, Brillhuis-Meijer E, et al. Moulded pulp manufacturing: overview and prospects for the process technology[J]. *Packaging Technology and Science*, 2017, 30(6): 231-249.
- [62] Eagleton D G, Marcondes J A. Cushioning properties of moulded pulp [J]. *Packaging Technology and Science*, 1994, 7(2): 65-72.
- [63] 陈芳锐, 蒋志辉, 王访平, 等. 智能包装的发展应用及其前景[J]. *中国包装*, 2022, 42(5): 10-16.
- [64] Ellouze M, Augustin J C. Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 138(1/2): 119-129.
- [65] Kim J U, Ghafoor K, Ahn J, et al. Kinetic modeling and characterization of a diffusion-based time-temperature indicator (TTI) for monitoring microbial quality of non-pasteurized *Angelica* juice[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 67: 143-150.
- [66] Tsironi T, Ronnow P, Giannoglou M, et al. Developing suitable smart TTI labels to match specific monitoring requirements: The case of *Vibrio* spp. growth during transportation of oysters[J]. *Food Control*, 2017, 73: 51-56.