http://pmse.scu.edu.cn

甲壳素纳米纤维的制备及在生物质材料中的应用研究进展

马洁茹[1]，糟娅梅[1]，刘 硕[1]，张正琦[1]，李大纲[1]，金永灿[2]，陈楚楚[1,2]
(1. 南京林业大学 材料科学与工程学院；2. 南京林业大学 轻工与食品学院，江苏 南京 210037)

摘要：甲壳素纳米纤维(Chitin nanofiber, ChNF)基于其自身的高纵横比、高比表面积、低密度和丰富的官能团在生物质材料研究领域备受关注。甲壳素主要来源于蟹、虾等甲壳纲动物外壳、鱿鱼顶骨、蘑菇等真菌植物的细胞壁。近年来，有关甲壳素表面改性及在食品、化工等领域的应用已被综述，但甲壳素的纳米化制备及甲壳素纳米纤维功能化应用在生产工艺、综合性能等方面的总结还有待进一步完善。文中综述了生物体中甲壳素的提取方法、纳米化制备工艺及甲壳素纳米纤维功能化应用的研究进展，分别介绍了甲壳素纳米纤维制得的光学透明材料、高强度凝胶材料、高强度丝线、可降解包装材料和以甲壳素纳米纤维作为增强相的复合材料等在柔性显示、柔性传感、智慧包装、生物医药、组织工程及可降解包装等生物质材料领域的应用。最后，对甲壳素纳米纤维的制备及功能化应用的未来研究发展方向进行了展望，以期为后续研究者开发新型功能化甲壳素纳米纤维材料提供参考。

关键词：甲壳素；纳米化；纳米纤维；增强相；生物质材料
中图分类号：TQ341 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)12-0147-10

随着环境恶化与资源消耗，开发环境友好型可再生能源势在必行[1]。生物质材料由于具有可降解性、可再生性越来越受到人们的重视[2]。甲壳素又称甲壳质、几丁质等，是一种天然的氨基多糖聚合物[3]，广泛存在于节肢动物、软体动物、藻类和真菌中，是仅次于纤维素的第二大天然有机资源，每年生物合成量达数十亿吨[4]。

根据分子内和分子间氢键的不同，甲壳素可分为3种晶体形式，即α-甲壳素、β-甲壳素、γ-甲壳素[4]。α-甲壳素通常能够从甲壳类动物的外骨骼、酵母细胞壁和节肢动物的角质层中分离出来，来源广泛且产量大，分子链呈反平行排列，结构较为稳定[4]。β-甲壳素主要来源于低等植物细胞壁、管虫、鱿鱼顶骨等少数生物体，分子链呈平行排列，在自然界中存储量较低，能通过盐酸、浓硝酸或氢氧化钠等诱导其重结晶并转变成α-甲壳素[4]。γ-甲壳素主要存在于多比亚飞蛾的茧中及小甲虫的茧纤维中，其分子链由3个糖苷链组成，其中2条方向相同，1条方向相反，结构较不稳定，很容易转变为其他晶体形式[4]。如Fig.1所示，甲壳素在蟹壳中呈纤维状互相交错或无规则的网状结构，并平行于壳面分层生长，蛋白质以甲壳素为骨架，沿甲壳素层以片状生长；无机盐呈蜂窝状多孔的结晶结构，充填在甲壳素与蛋白质组成的层与层之间的空隙中[5]。

与传统人工化学合成材料相比，甲壳素具有生物相容性、生物降解性、无毒、抗菌活性、免疫原性低等特点[6]。但由于分子内和分子间存在较强的氢键，使甲壳素的进一步应用受到限制[7]。甲壳素纳米纤维(ChNF)不仅保留了甲壳素自身的特性，而且具有高纵横比、高比表面积、低密度及含氮官能团，有利于表面功能化，被广泛应用于食品、医药等领域[4]。本文就近年来甲壳素纳米纤维的制备方法及功能化应用进行综述。

1 甲壳素的提取

1.1 酸碱法

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0220
收稿日期：2022-11-25
基金项目：江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(22)3170)；国家自然科学基金资助项目(31901254)；江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(202210298009Z)；第14批中国博士后科学基金特别资助项目(2021T140329)
通讯联系人：陈楚楚，主要从事生物质基仿生结构功能材料研究，E-mail：chuchu_chen@njfu.edu.cn

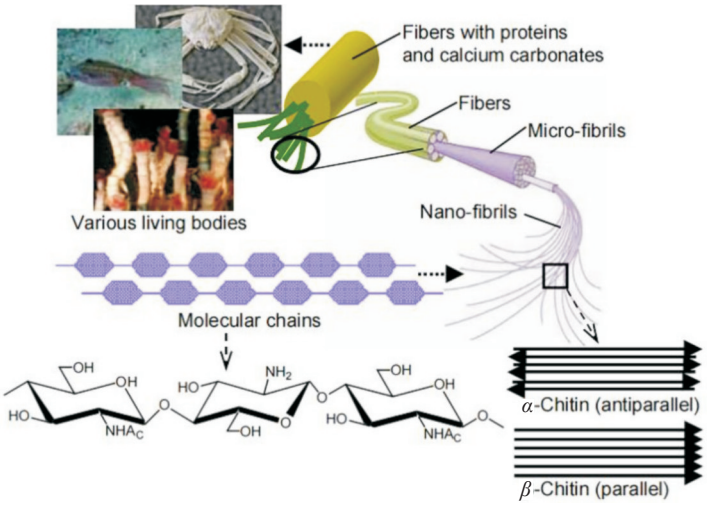


Fig. 1 Organization of chitin chains and fibrils[5]

利用酸碱法提取甲壳素的过程可分为3步：酸处理去除无机矿物质、碱处理去除蛋白质及脱色处理[8]。

脱矿物质所用酸性试剂包括盐酸、硝酸等，其中盐酸最为普遍[9,10]；反应时碳酸钙转化为水溶性氯化钙盐，从而去除矿物质。盐酸浓度过高或反应时间过长会引起甲壳素原纤维的降解[8]，可以采用“少量多次”的方法处理。

脱蛋白质所用的碱试剂主要为氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)等[8,11]，反应时酰胺键被水解从而去除蛋白质组分。Wu等[12]采用温和法，室温使用20% NaOH对昆虫壳处理14 d，去除了大部分蛋白质，减少了甲壳素的降解，其天然结构得到保留。

常用的脱色剂主要有过氧化氢(H_2O_2)、醋酸、次氯酸钠(NaClO)等[8,13]。除使用有机溶剂脱色外，还可对甲壳素进行日照和高锰酸钾氧化，但二者都存在缺陷：日照脱色后的甲壳素颜色偏黄且整个脱色过程用时较长，高锰酸钾具有强氧化性，脱色后的甲壳素需用还原剂进行还原[8]。

1.2 离子液体法

离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的低温熔融盐，又称室温熔盐[14]，对纤维素、甲壳素等多糖有很强的溶解能力[15]。

将离子液体与蟹壳粉按照一定比例混合后，在100~110 ℃的高温条件下搅拌1~30 h，在该过程中矿物质、蛋白质和甲壳素被溶解。在室温条件下向溶解液中加入再生溶剂，如水、乙醇、甲醇等[16]，反复洗涤离心后，可有效脱除矿物质和蛋白质，获得甲壳素沉淀。

不同离子液体体系对甲壳素的提取效果也不同，如利用1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐离子液体从虾壳中提取的甲壳素得率为16.2%，而1-烯丙基-3-甲基氯代咪唑得率1.57%[17]。这是因为离子液体对物质的溶解能力取决于不同的阴、阳离子组合，如Ac^-，Br^-和Cl^-，可以与甲壳素氨基上的氢原子形成稳定的氢键，促进甲壳素的溶解[14]。

1.3 微生物发酵法

微生物中的蛋白酶可有效去除虾、蟹壳中的蛋白质，发酵过程中产生的酸（如乳酸）能去除碳酸钙等成分，因此可以采用微生物发酵一步去除虾、蟹壳中的碳酸钙与蛋白质，甲壳素产率及品质高于传统化学方法[8]。现有报道用于甲壳发酵的微生物有乳酸杆菌属、假单胞菌属、芽孢杆菌属、片球菌属、黑曲霉等[18]。

1.4 乙二胺四乙酸提取法

乙二胺四乙酸(EDTA)提取法是采用EDTA溶液替代传统酸碱法中的酸去除虾蟹壳中的矿物质，可以大大减少酸溶剂的用量，且不会破坏甲壳素的分子链[19]。EDTA可循环利用、较为环保、成本较低。窦勇等[20]采用EDTA法提取了淡水小龙虾头中的甲壳素，当EDTA浓度为13%，时间为25 min、pH为12时，提取率为24.05%，效果较好。

1.5 低共熔溶剂法

低共熔溶剂(DES)是由2~3个组分之间通过氢键相互作用而形成的一种流体，它具有与传统使用的离子液体相似的物理化学性质，同时更便宜、更环保。朱萍[21]使用4种DES对龙虾壳粉进行了提取工艺研究，发现最佳工艺条件各不相同，甲壳素纯度也有一定的差别。洪枢[22]使用4种酸性DES提取

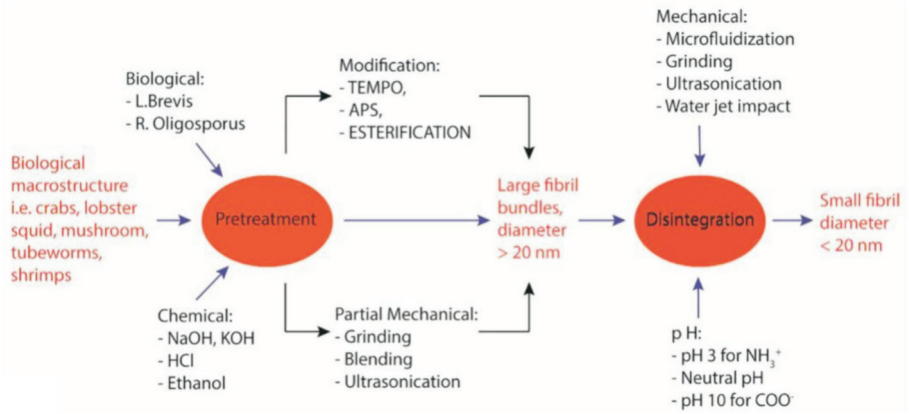


Fig. 2　Flow chart of mechanical preparation of chitin nanofibers[29]

甲壳素，相同条件下，所得甲壳素的相对分子质量有所差异，但均可获得较高纯度的甲壳素且结构保持不变。

1.6　甘油提取法

在热甘油中对废虾壳进行预处理，蛋白质脱水后在温度诱导下可碎裂成低分子量水溶性片段，然后在水中溶解从壳基质中去除。在整个过程中，甘油可以再次使用于连续3个周期的处理，且可以通过木炭处理回收再利用。Devi等[23]将甲壳素放入甘油中加热4 min后，过滤分离固体和甘油，随后使用柠檬酸脱钙处理、次氯酸钠脱色处理。与化学方法相比，甘油法提取出的甲壳素具有较低的残留蛋白(0.24%)、较高的结晶度指数(80.9%)。

2　甲壳素纳米纤维的制备

通过“自上而下”或“自下而上”的方式对甲壳素进行纳米化处理，可制备获得ChNF。“自上而下”法可将ChNF从生物体中直接分离出来，不会破坏甲壳素的天然结晶结构[24]，主要由2个步骤组成：第1步是从生物原料中提取甲壳素，第2步是对提取的甲壳素进行纳米化。“自下而上”法是运用特殊溶剂，如六氟异丙醇等，将甲壳素完全溶解到分子水平，再通过沉淀剂或静电纺丝、湿法纺丝等方法再生获得ChNF [4,24]。

2.1　自上而下法

2.1.1　*酸水解法*：酸水解法是将纯化后的甲壳素粉末加入盐酸和硫酸等强酸溶液后，加热到沸点，剧烈搅拌。反应结束后，加入蒸馏水，离心或过滤悬浮液以去除大部分酸。将悬浮液装在透析袋中，用去离子水透析至中性，完全去除酸溶液后放入冰箱保存。

甲壳素是一种半晶态聚合物，酸水解可以有效地去除无定形区。在一定浓度的酸溶液中高温搅拌一定时间，会使非晶区膨胀和酸化，而高结晶区保持完整，晶体膨胀是不可逆的[4]，因此酸水解法主要用于制备甲壳素纳米晶须。然而，酸水解方法通常需要引入强酸，后续处理较为复杂，且不环保。同时，该方法需要在高温运行，存在一定的潜在安全性问题[4]。

2.1.2　*机械法*：机械法主要依靠机械剪切力纵向分离甲壳素微米纤维，制得ChNF，操作过程较为简单[24]。在酸性条件下，甲壳素分子链表面部分氨基的阳离子化会引起静电斥力，从而促进纳米纤维性颤动[25]，制备获得ChNF。

超声法产生的声能通过液体时会产生小气泡，小气泡短时间迅速炸裂产生的能量会破坏微米纤维之间的氢键[26]。超声法也可以与其他处理方法结合使用，使纳米纤维更好地分散在水中。卢芸等[27]将纯化后的α-甲壳素制备成质量分数0.5%的水溶液放入超声波细胞破碎机处理1 h，得到了直径约20 nm、长度可达几百微米甚至毫米的ChNF，保留了纳米纤维的化学结构，表面光滑无缺陷，长径比大于1×10^4。

机械研磨法可以对纯化的甲壳素纤维进行分离。Ifuku等[25]通过一系列化学处理和机械研磨，在酸性研磨条件下，从蟹壳中提取并制备了直径10~20 nm的α-ChNF。由此得到的ChNF结构均匀，具有约10~20 nm的均宽和高纵横比。

高压均质机的工作原理是在强冲击、挤压及失压膨胀的3种作用下，使物料细化，从而能够使得物料更均匀地混合在一起。Peng等[26]通过高压均质机，成功制备了直径10~50 nm、长度约800 nm的甲

壳素纳米晶须。Mushi等[28]使用食品搅拌机将甲壳素搅拌5 min，用微流化器得到ChNF水胶体悬浮液，用高压均质机获得了宽度约4~6 nm的ChNF。

机械法制备ChNF过程简单，不需要引入化学试剂，应用机械作用力即可得到纳米化的甲壳素纤维。此外，与酸水解不同，机械法制备时甲壳素纤维主要沿无定形区域进行横向裂解，机械力倾向于沿甲壳素纤维的经度分裂，导致纤维具有更大的长径比[4]。

2.1.3 *四甲基哌啶氮氧化物(Tempo)氧化法*：四甲基哌啶氮氧化物(TEMPO)氧化法是在TEMPO/共氧化体系中将甲壳素C^6位置的羟基选择性地氧化为羧基，进而在电荷排斥力的作用下实现解纤。所用TEMPO氧化体系主要有TEMPO/NaClO/溴化钠(NaBr)和TEMPO/亚氯酸钠($NaClO_2$)/NaClO系统。此外，TEMPO/酶氧化体系也可用于制备ChNF，该体系由TEMPO/酶/氧组成，其中酶发挥催化作用[4]。Pang等[30]首次在弱酸性条件下利用TEMPO/$NaClO_2$/NaClO体系获得了宽度5~10 nm、长度200~400 nm的ChNF。Jiang等[31]采用TEMPO/$NaClO_2$/NaClO体系(pH=6.8)，运用类似的方法制备了长度为200~600 nm、宽度为6~15 nm的甲壳素纳米晶体。

2.2 自下而上法

2.2.1 *静电纺丝法*：静电纺丝法的工作原理是使聚合物或熔体在强电场环境下来喷射纺丝，电场作用下，针头处的液滴会由球形变成圆锥形，然后通过尖端延展成纤维。影响静电纺丝工艺的因素包括溶液性能、工艺条件和环境参数[4]。

不同浓度的甲壳素溶液对静电纺丝所得ChNF的形貌有不同的影响[4]。甲壳素不溶于大多数常见溶剂，只能溶解在特定的溶剂中，这限制了其在静电纺丝中的应用。为了更好地溶解甲壳素，一般通过$Co^{60}\gamma$射线、微波照射、超声处理等方法[24]，在溶解前将甲壳素相对分子质量降低。

静电纺丝法存在工艺复杂、纺丝效率低、溶剂类型有限等局限，但可以通过控制和优化工艺条件，制备出形貌和尺寸可控的ChNF。此外，该方法不仅可以获得长宽比较高的纳米材料，还可以直接获得纳米薄膜[4]。

2.2.2 *自组装法*：自组装法是一种通过氢键和范德华力自组装制备ChNF的方法，将甲壳素溶解到六氟异丙醇、离子液体、低共熔溶剂等溶剂体系中后再生形成纳米纤维[4]。近年来，氢氧化钠/尿素体系已被用作溶解甲壳素的良好溶剂。Duan等[32]使用氢氧化钠尿素溶液，加热制备了ChNF微球。在高温时，甲壳素周围的氢氧化钠尿素鞘快速被破坏，然后通过氢键和疏水相互作用自聚集形成平均直径约27 nm的纳米纤维。

2.2.3 *溶解再生法*：溶解再生法是先将甲壳素溶解在一定的溶剂中，如六氟异丙醇、氯化锂/二甲基乙酰胺，然后使用沉淀剂将甲壳素分子再生为纳米纤维[24]。但大多数溶剂在溶解过程中会破坏其结晶结构，从而降低了其力学性能和耐化学性[33]。该过程较为简单，但是大部分的溶剂都有一定的毒性，需选择环境友好型溶剂将甲壳素再生为纳米纤维。

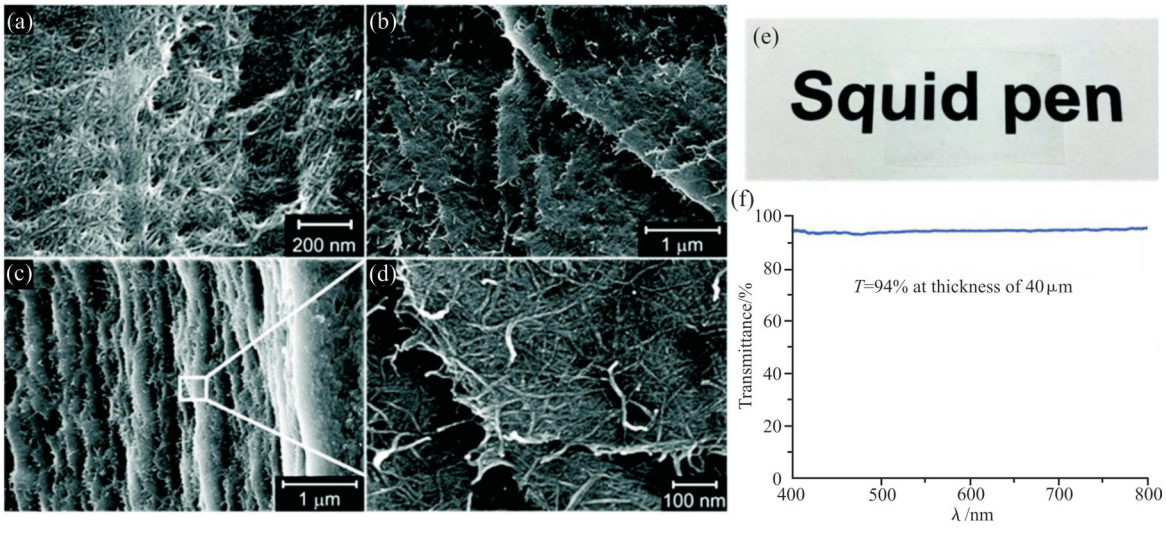


Fig. 3 SEM images of (a)β-chitin film surface, (b)internal layers, (c) and (d) cross section, (e)chitin film on paper and (f) regular light transmittance spectra of the chitin film at a thickness of 40 μm[9]

3　甲壳素纳米纤维的应用

3.1　光学透明材料

ChNF能够较好地分散在水中形成稳定的悬浮液，通过真空抽滤、流延等方式可制得光学透明材料。Wu等[9]使用温和法提取鱿鱼顶骨的甲壳素后运用自上而下法制得ChNF，真空抽滤后制得β-ChNF光学透明材料。如Fig.3(e)所示，薄膜高度透明，平铺于纸面时，底部文字清晰可见。如Fig.3(f)所示，在40 μm的厚度下，透光率约为94%。这是由于直径均匀的纳米纤维可相互交织形成三维纳米网络结构。

吴启静等[10]分别采用常温法与高温法提纯了甲壳素，然后用自上而下法制备了纳米纤维，再真空抽滤获得了光学透明薄膜。如Fig.4(a,b)所示，常温膜透光率达91.0%，雾度低至3.19%，这是因为常温法提取的ChNF较好的保留了其天然结构优势。如Fig.4(d)所示，当常温膜弯曲拱起，底部文字显示清晰，与Fig.4(c)平铺时无异，表现出优异的低雾度。如Fig.4(e)所示，以常温膜为基材，通过常规打印制得二维码电子标签。在印有二维码的膜前20.0 cm处放置另一张常温膜，在远距离处仍可透过前膜清晰看到后膜上复杂的二维码图案。如Fig.4(f)所示，使用智能手机，“扫一扫”即可获取二维码电子标签承载的信息。

甲壳素纳米纤维光学透明材料不仅能满足新型显示屏对基材的高强韧性、高透明性及耐热等特性的要求，且具有常规打印条件下的印刷适应性，可用于柔性显示、柔性传感、智慧包装等领域。

3.2　高强度凝胶材料

向水溶性高分子中引入亲水和疏水基团，亲水基团与水结合，疏水基团遇水膨胀，可制得柔软且能保持形状的水凝胶。Abe等[34]运用“自上而下”法，使用NaOH从悬浮液中制出了结晶水凝胶。NaOH溶液质量分数高于35%时，片状甲壳素经水中和后形成的水凝胶稳定坚韧，拉伸模量为16.6 MPa，抗拉强度为7 MPa，断裂伸长率为52.2%。

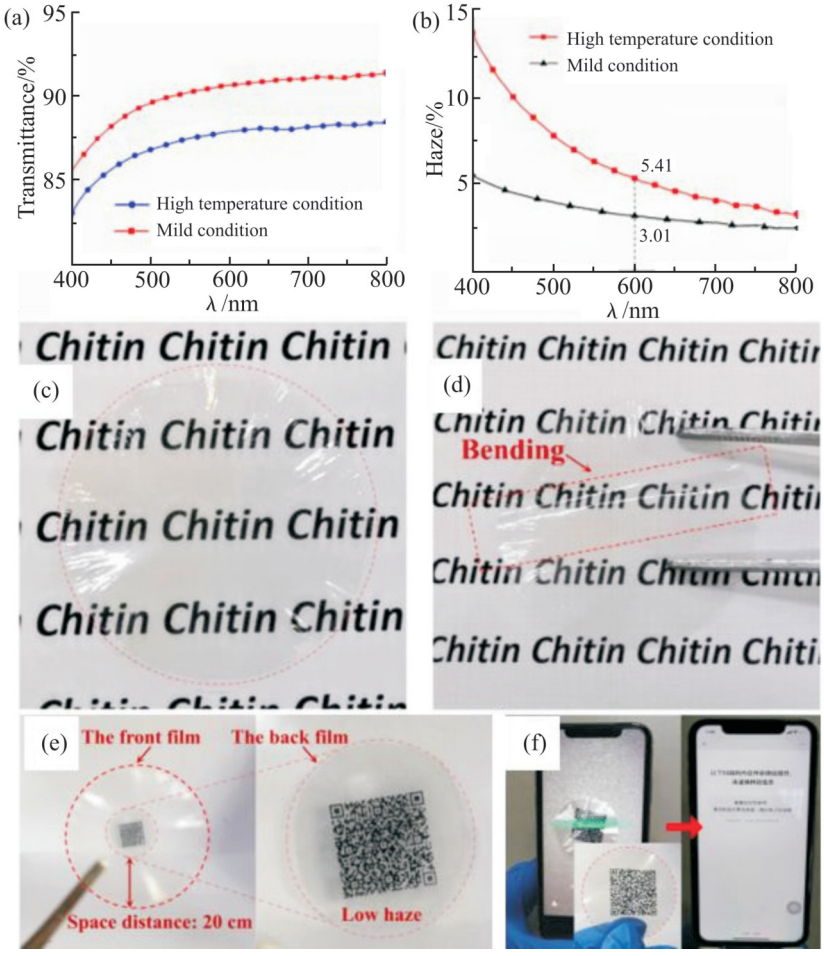


Fig. 4　(a)Light transmittance curves, (b)haze curves, (c)flat appearance, (d)bending appearance, (e)clear QR code behind the film, (f)electronic scanning process of the electronic label[10]

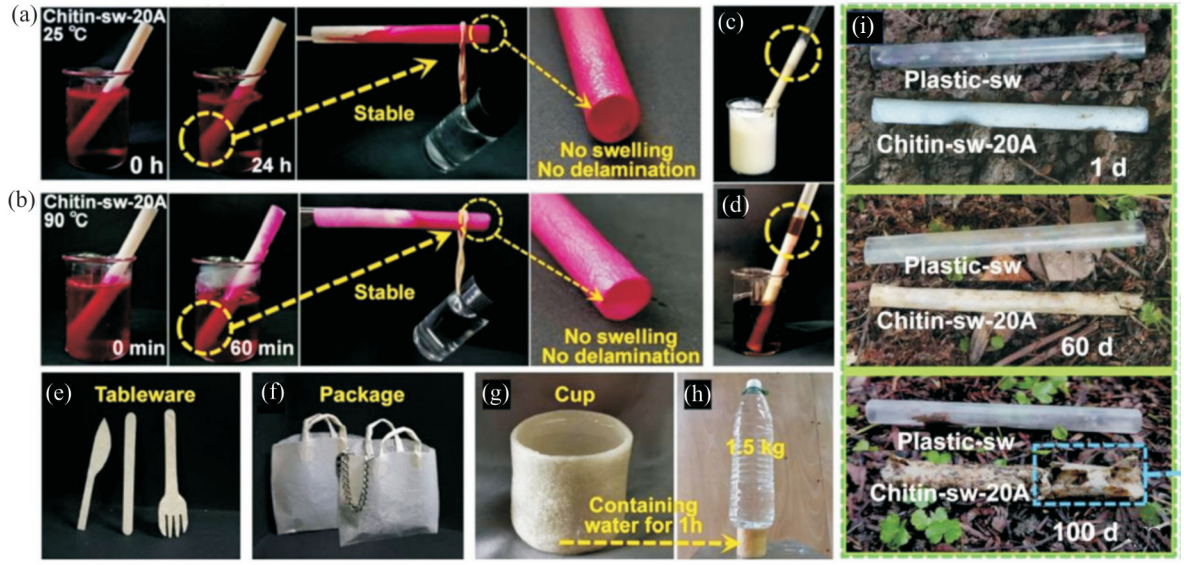


Fig. 5 (a,b) Chitin straw in 25 ℃ and 90 ℃ water, (c,d) straw was used to "drink" yogurt and soft drink, (e,f) chitin fork, knife, stirrer and package, (g,h) chitin cup was used as water-container and was strong enough to withstand a 1.5 kg bottle, (i) degradation test for chitin straw and plastic straw performed in open environment[13]

陈楚楚[11]将湿膜室温浸没于饱和氯化钙溶液中12 h后，制得的水凝胶可保持原有的纤维网络结构和断面层状结构，表现出高结晶度以及良好的力学性能。通过纤维分子间的自组装构建的ChNF水凝胶可用于骨支架、伤口愈合、药物传递等，有望进一步扩大天然聚合物水凝胶的应用领域。

气凝胶可由水凝胶在乙醇和叔丁醇中进行溶剂交换，通过冷冻干燥以保持其多孔结构[29]。卢芸等[27]采用超声法制备出α-ChNF，离心收集上清液。上清液经无水乙醇和叔丁醇置换后冷冻成型，制备出了ChNF气凝胶。气凝胶密度低，具有良好的可折叠性，可应用在伤口敷料、药物载体、组织工程支架等领域中。

3.3 高强度丝线

通过湿法纺丝工艺可制得高强度ChNF丝线，丝线具有较高的拉伸模量和拉伸强度，可以用于医疗业[35]。

Torres-Rendon等[35]将甲壳素粉末在氢氧化钠水浴中回流后离心洗涤，通过机械研磨得到悬浮液。有机溶剂的存在使ChNF沉淀形成微纤维，室内干燥后获得了ChNF丝线，其断裂伸长率约为12%，拉伸强度为223 MPa，弹性模量为12 GPa。

Huang等[36]在乙醇溶液中和KOH/尿素水溶液后再生出ChNF丝线，其拉伸强度、模量和断裂功分别达到了226 MPa，7.2 GPa和20.3 MJ/m^3。Jeong等[37]采用自下而上的离心式射流纺丝工艺制备了ChNF丝线，该丝线直径范围为2~5 μm，具有1个由超细ChNF (3~5 nm)组成的结构层次，这些纤维共同沿着丝线轴排列。除此之外，制得的ChNF丝线具有良好的吸附性能，热膨胀系数为5.5×10^{-6} K^{-1}。基于其高拉伸强度、高弹性模量，ChNF丝线可用于外科缝合线或医用纺织品等。

3.4 可降解包装材料

Chen等[13]通过自上而下法从蟹壳中分离出低脱乙酰度、高结晶度的ChNF，真空抽滤后制得的湿膜可以在聚四氟乙烯圆柱形棒上弯曲，由于氢键作用ChNF呈现自粘性，可以制得全生物质可降解无胶吸管。如Fig.5(a,b)所示，吸管在室温水、90 ℃热水中分别浸泡后，均能保持其完整性和强度。如Fig.5(c,d)所示，吸管可以轻松吸出碳酸饮料和黏稠酸奶。如Fig.5(e,h)所示，ChNF可进一步制备全绿色甲壳素产品，如刀叉、包装袋、杯子。Fig.5(i)模拟甲壳素吸管与塑料吸管自然降解，结果表明，制备的吸管能在自然环境中完全降解。

3.5 纤维增强复合材料

ChNF作为增强相可以提高聚合物的各项性能。Ifuku等[38]用11种不同类型的丙烯酸树脂制备了柔软的ChNF复合材料。复合材料具有高透光率、低热膨胀、高拉伸模量和高拉伸强度。所有树脂的拉伸模量均显著增加。研究将扩大ChNF作为新型纳米纤维增强剂的应用，并鼓励甲壳素作为一种天然环保材料的使用。

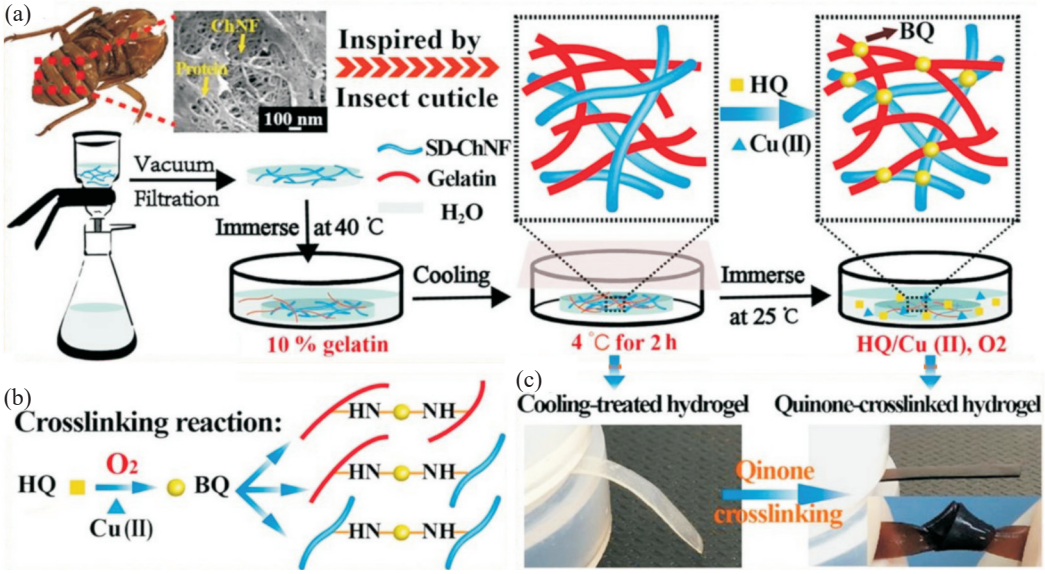


Fig. 6 (a)Preparation of the quinone cross-linked SD-ChNF/gelatin hydrogel, inspired by the insect cuticle, (b)proposed pathways for the quinone cross- linking reaction between chitin and gelatin through amino groups, and (c) appearance of the cooling-treated SD-ChNF/gelatin hydrogel before and after quinone cross-linking[40]

Chen 等[39]将多壁碳纳米管粉末、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和稀 ChNF 悬浮液混合超声后，真空抽滤干燥。与 ChNF/多壁碳纳米管复合膜相比，凝胶膜的导电性提高了近 2 倍。这是由于复合膜的碳纳米管仅出现在膜表面，对导电率影响不大。凝胶膜可以作为电线使 LED 发光。凝胶膜表现出更好的电反应，具有高导电率(4.5 S/cm)，得到的 ChNF/多壁碳纳米管纸可以作为电极和集电器，应用于柔性可穿戴研究领域。

Chen 等[40]通过模仿昆虫表皮纳米纤维骨架结合蛋白质的生物结构，利用 ChNF 对明胶进行增强。研究对比了部分脱乙酰甲壳素纳米纤维(SD-ChNF)/明胶复合凝胶膜和 SD-ChNF /明胶交联复合凝胶膜之间的力学性能差异。结果表明交联膜的拉伸强度较未交联的膜提高了近 3 倍，醌交联后，SD-ChNF/明胶变成了坚韧的棕色水凝胶，可以折叠(Fig.6(c))，而经冷却处理的无醌交联 SD-ChNF/明胶相对柔软，并保持原有的白色。如 Fig.6(c)的插图所示，醌交联水凝胶具有高强度，可以拉伸、折叠、打结。该仿生高强度水凝胶可应用于生物组织工程领域。

4　总结与展望

甲壳素纳米纤维不仅保留了甲壳素原有的生物性能优势，而且具有高纵横比、高比表面积、低密度和丰富的官能团等结构特性，是一种潜力巨大的生物质纳米材料。本文总结了生物体中甲壳素的提取方法、甲壳素的纳米化制备工艺及甲壳素纳米纤维功能化应用的研究进展，分别介绍了甲壳素纳米纤维丝线、薄膜、水凝胶、气凝胶和以甲壳素纳米纤维作为增强相的复合材料在光学透明、生物医药、组织工程及可降解包装等领域的应用。基于现有研究结果分析，由于甲壳素的提取、纳米纤维制备在综合性能、加工工艺等方面还存在一些技术难题，从而限制了其在多领域的进一步应用拓展。因此，甲壳素纳米纤维的制备及其功能化未来的研究方向可重点关注以下三方面。

(1)目前甲壳素提取方法多为化学法，在制备过程中易破坏甲壳素的天然结构，导致制备所得的纤维长度较短、结晶度较低、力学强度较差等。使用生物酶或微生物法提取甲壳素过程更环保，对环境影响小，但制备过程漫长，效率较低，通常需要化学方法加以辅助。未来的制备可以关注温和提取法，减少提取过程中物理、化学等反应对生物体中甲壳素天然结构的破坏，从而充分发挥甲壳素纳米纤维的天然结构与性能优势。

(2)目前所采用的大多数甲壳素提取及纳米化制备工艺难以适应工业化量产，一定程度上阻碍了甲壳素纳米纤维的大规模产业应用。后期研究可着眼于高效率、大规模制备甲壳素纳米纤维的方法。

(3)甲壳素纳米纤维作为增强相，能有效提高

材料的力学、热学及光学性能等。后期研究中可结合甲壳素自身的生物相容性、生物降解性及抗菌活性等特点，进一步拓展其在生物医药、组织工程及可降解材料领域的综合应用。

参考文献：

[1] 朱刚, 李辉, 强明礼, 等. 金属-有机骨架在生物质及其衍生化学品中的应用[J]. 林业工程学报, 2021, 6(6): 23-34.
Zhu G, Li H, Qiang M L, *et al*. Application and research progress of metal-organic framework materials in biomass and its derived chemicals[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(6): 23-34.

[2] 王小英, 唐淑玮, 吴正国, 等. 生物质基高阻隔复合膜的研究现状[J]. 林业工程学报, 2021, 6(6): 13-22.
Wang X Y, Tang S W, Wu Z G, *et al*. Research status of biomass-based composite films with high barrier properties[J]. Journal of Forestry Engineering, 2021, 6(6): 13-22.

[3] 张国林, 吴秋华, 宋溪明, 等. 聚氨基酸共聚物合成研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(4): 10-14.
Zhang G L, Wu Q H, Song X M, *et al*. Advance in the synthesis of poly(amino acid) copolymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(4): 10-14.

[4] Yang X, Liu J, Pei Y, *et al*. Recent progress in preparation and application of nano-chitin materials[J]. Energy & Environmental Materials, 2020, 3(4): 492-515.

[5] Fan Y M. Studies on preparation and structural characterization of nano-dispersed chitins[D]. Tokyo: University of Tokyo, 2009.

[6] 吕恺, 卓鸣, 张颖, 等. 甲壳素-硅酸四乙酯膜的制备和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(11): 155-160.
Lü K, Zhuo M, Zhang Y, *et al*. Preparation and properties of chitin- tetraethyl silicate membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(11): 155-160.

[7] 冯思涵, 祖钰, 赵臣康, 等. 改性壳聚糖吸附材料吸附水中重金属离子的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(8): 185-190.
Feng S H, Zu Y, Zhao C K, *et al*. Adsorption of heavy metal ions in water by modified chitosan adsorption materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 185-190.

[8] 王蒙, 李澜鹏, 张全, 等. 生物法制备甲壳素/壳聚糖的研究进展[J]. 生物技术通报, 2019, 35(4): 213-222.
Wang M, Li L P, Zhang Q, *et al*. Research progress on the bio-production of chitin and chitosan[J]. Biotechnology Bulletin, 2019, 35(4): 213-222.

[9] Wu Q, Jungstedt E, Šoltésová M, *et al*. High strength nanostructured films based on well-preserved β-chitin nanofibrils [J]. Nanoscale, 2019, 11: 11001-11011.

[10] 吴启静, 马洁茹, 刘硕, 等. 全生物质α-甲壳素纳米纤维柔性透明膜的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2023, 37(14): 238-243.
Wu Q J, Ma J R, Liu S, *et al*. Preparation and properties of flexible, transparent, all- biomass α- chitin nanofiber films[J]. Materials Reports, 2023, 37(14): 238-243.

[11] 陈楚楚. α-甲壳素纳米纤维基水凝胶的构建、性能及应用究[D]. 南京：南京林业大学, 2016.
Chen C C. Construction, properties and application of chitin nanofiber- based hydrogels[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2016.

[12] Wu Q, Mushi N E, Berglund L A. High-strength nanostructured films based on well-preserved α-chitin nanofibrils disintegrated from insect cuticles[J]. Biomacromolecules, 2019, 21: 604-612.

[13] Chen C, Wu Q, Wan Z, *et al*. Mildly processed chitin used in one-component drinking straws and single use materials: strength, biodegradability and recyclability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136173.

[14] 李艳, 高静, 何晓燕, 等. 离子液体在虾壳甲壳素提取中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 202-207.
Li Y, Gao J, He X Y, *et al*. Research progress on extracting chitin from shrimp shells by ionic liquids[J]. Food & Machinery, 2019, 35(12): 202-207.

[15] Taheri N, Abdolmaleki A, Fashandi H. Pyridinium-based ionic liquid/water mixture intended for efficient dissolution of cellulose, chitosan and chitin: the pivotal contribution of water [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 195: 413-419.

[16] Wu Y, Sasaki T, Irie S, *et al*. A novel biomass- ionic liquid platform for the utilization of native chitin[J]. Polymer, 2008, 49: 2321-2327.

[17] 周雅文, 邓宇, 尚海萍. 虾壳在咪唑类离子液体([Amim]Cl)中的溶解特性[J]. 纸和造纸, 2009, 28(11): 40-43.
Zhou Y W, Deng Y, Shang H P. Investigation on dissolution of prawn shell in imidazolium ionic liquids([Amim]Cl) [J]. Paper

and Paper Making, 2009, 28(11): 40-43.

[18] Arbia W, Arbia L, Adour L, *et al*. Chitin extraction from crustacean shells using biological methods – a review[J]. Food Technology and Biotechnology, 2013, 51: 12-25.

[19] 王婷. 克氏原螯虾中甲壳素提取工艺的优化[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(1): 30-34.
Wang T. Extraction process optimization of chitin in procambarus clarkii[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2019, 48(1): 30-34.

[20] 窦勇, 胡佩红, 王芳. 淡水小龙虾头中甲壳素的EDTA法提取工艺研究[J]. 农业科技与装备, 2014(3): 59-61.
Dou Y, Hu P H, Wang F. Study on the extraction of chitin from procambarus clarkii head shell with EDTA method [J]. Agricultural Science & Technology and Equipment, 2014(3): 59-61.

[21] 朱萍. 低共熔溶剂提取龙虾壳中甲壳素及制备壳聚糖水凝胶[D]. 南京: 南京林业大学, 2018.
Zhu P. Extraction of chitin from lobster shells by deep eutectic solvents and preliminary study on chitosan hydrogels[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2018.

[22] 洪枢. 低共熔溶剂中生物质纳米材料的制备及功能化构建[D]. 南京: 南京林业大学, 2020.
Hong S. Preparation and functionalization of bio-nanoparticles with deep eutectic solvents[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2020.

[23] Devi R, Dhamodharan R. Pretreatment in hot glycerol for facile and green separation of chitin from prawn shell waste[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6: 846-853.

[24] 吴佳喜, 张钰禄, 解林坤, 等. CT/SF/CNC/$CaCO_3$仿生复合膜制备及其特性[J]. 林业工程学报, 2022, 7(03): 120-126.
Wu J X, Zhang Y L, Xie L K, *et al*. Preparation and comprehensive properties of bionic CT/SF/CNC/$CaCO_3$ biocomposite flims[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7 (03): 120-126.

[25] Ifuku S, Nogi M, Abe K, *et al*. Preparation of chitin nanofibers with a uniform width as α- chitin from crab shells[J]. Biomacromolecules, 2009, 10: 1584-1588.

[26] Peng C, Xu J, Chen G, *et al*. The preparation of α- chitin nanowhiskers-poly (vinyl alcohol) hydrogels for drug release[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 336-342.

[27] 卢芸, 肖少良, 高汝楠, 等. 超声法制备α-甲壳素纳米纤维及气凝胶[J]. 科技导报, 2014, 32(Z1): 61-64.
Lu Y, Xiao S L, Gao R N, *et al*. Preparation of α-chitin nanofiber and chitin aerogel via ultrasonic method[J]. Science & Technology Review, 2014, 32(Z1): 61-64.

[28] Mushi N E, Nishino T, Berglund L A, *et al*. Strong and tough chitin film from α- chitin nanofibers prepared by high pressure homogenization and chitosan addition[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7: 1692-1697.

[29] Mushi N E. A review on native well-preserved chitin nanofibrils for materials of high mechanical performance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 178: 591-606.

[30] Pang K, Ding B, Liu X, *et al*. High- yield preparation of a zwitterionically charged chitin nanofiber and its application in a doubly pH- responsive Pickering emulsion[J]. Green Chemistry, 2017, 19: 3665-3670.

[31] Jiang J, Yu J, Liu L, *et al*. Preparation and hydrogel properties of pH- sensitive amphoteric chitin nanocrystals[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66: 11372-11379.

[32] Duan B, Zheng X, Xia Z, *et al*. Highly biocompatible nanofibrous microspheres self-assembled from chitin in NaOH/ urea aqueous solution as cell carriers[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127: 5241-5245.

[33] 石剑平, 张渝, 刘洋, 等. 基于溶解再生过程的纤维素膜收集海洋盐差能[J]. 林业工程学报, 2022, 7(5): 106-112.
Shi J P, Zhang Y, Liu Y, *et al*. Salinity gradient power generation using cellulose membrane based on the dissolution-regeneration process[J].Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(5): 106-112.

[34] Abe K, Ifuku S, Kawata M, *et al*. Preparation of tough hydrogels based on β- chitin nanofibers via NaOH treatment[J]. Cellulose, 2014, 21: 535-540.

[35] Torres- Rendon J G, Schacher F H, Ifuku S, *et al*. Mechanical performance of macrofibers of cellulose and chitin nanofibrils aligned by wet- stretching: a critical comparison[J]. Biomacromolecules, 2014, 15: 2709-2717.

[36] Huang J, Zhong Y, Zhang L, *et al*. Extremely strong and transparent chitin films: a high - efficiency, energy - saving, and

"green" route using an aqueous KOH/urea solution[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27: 1701100.

[37] Jeong S H, Kim J K, Lim Y W, *et al*. Squid pen-inspired chitinous functional materials: hierarchical chitin fibers by centrifugal jet-spinning and transparent chitin fiber-reinforced composite[J]. APL Materials, 2018, 6: 016102.

[38] Ifuku S, Morooka S, Nakagaito A N, *et al*. Preparation and characterization of optically transparent chitin nanofiber/(meth) acrylic resin composites[J]. Green Chemistry, 2011, 13: 1708-1711.

[39] Chen C, Yang C, Li S, *et al*. A three-dimensionally chitin nanofiber/carbon nanotube hydrogel network for foldable conductive paper[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134: 309-313.

[40] Chen C, Li D, Yano H, *et al*. Insect cuticle-mimetic hydrogels with high mechanical properties achieved via the combination of chitin nanofiber and gelatin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67: 5571-5578.

Preparation of Chitin Nanofibers and Its Application in Biomass Materials

Jieru Ma[1], Yamei Zao[1], Shuo Liu[1], Zhengqi Zhang[1], Dagang Li[1], Yongcan Jin[2], Chuchu Chen[1,2]

(*1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University; 2. College of Light Industry and Food Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China*)

ABSTRACT: Chitin nanofiber (ChNF) has attracted much attention in biomass materials because of its high aspect ratio, high specific surface area, low density and rich functional groups. Chitin mainly comes from shells of crustaceans such as crabs and shrimps, squid parietal bones and cell walls of fungal plants such as mushrooms. In recent years, the surface modification of chitin and its applications in food, chemical and other fields have been reviewed. However, the summary of nano-preparation of chitin and functional application of chitin nanofibers in production technology and comprehensive performance needs to be further improved. In this paper, the research progress of extraction methods, nano-preparation technology and functional applications of chitin nanofibers in organisms were reviewed. Optical transparent materials, high-strength gel materials, high-strength silk threads, degradable packaging materials made from chitin nanofibers, composite materials with chitin nanofibers as reinforcing phase and their applications in biomass material fields such as flexible display, flexible sensing, intelligent packaging, biomedicine, tissue engineering and degradable packaging were introduced. Finally, the future research directions of the preparation and functional applications of chitin nanofibers were prospected, in order to provide reference for later researchers to develop new functional chitin nanofibers.

Keywords: chitin; nanofibrillation; nanofiber; reinforcing phase; biomass materials